



Spectroscopie de phase multi-dimensionnelle de l'émission attoseconde moléculaire

Antoine Camper

► To cite this version:

Antoine Camper. Spectroscopie de phase multi-dimensionnelle de l'émission attoseconde moléculaire. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112024 . tel-01100464v2

HAL Id: tel-01100464

<https://theses.hal.science/tel-01100464v2>

Submitted on 1 Aug 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD XI

Effectuée au Service des Photons, Atomes et Molécules, IRAMIS, DSM
Commissariat à l'Energie Atomique, Saclay.

Spécialité : Lasers et Matière

SPECTROSCOPIE DE PHASE MULTI-DIMENSIONNELLE DE L'ÉMISSION ATTOSECONDE MOLÉCULAIRE

Présentée par

ANTOINE CAMPER

pour obtenir le grade de
DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD XI.

Soutenue le 31 janvier 2014
devant le jury composé de :

M.	PHILIPPE BALCOU	Rapporteur
M.	CHRISTIAN BORDAS	Rapporteur
M.	JÉRÉMIE CAILLAT	Examinateur
Mme.	DANIELLE DOWEK	Présidente du Jury
Mme.	ANNE L'HUILLIER	Examinatrice
M.	THIERRY RUCHON	Invité
M.	PASCAL SALIÈRES	Directeur de thèse



SPECTROSCOPIE DE PHASE MULTI-DIMENSIONNELLE DE L'ÉMISSION ATTOSECONDE MOLÉCULAIRE

© 2014 Antoine CAMPER
All rights reserved
Printed in Paris, 2014

Commissariat à l'Energie Atomique
Direction Science de la Matière
Institut Rayonnement Matière Saclay
Service des Photons, Atomes et Molécules
Bâtiment 522
F-91191 Gif-sur-Yvette
France
<http://iramis.cea.fr/spam/MEC/>

This thesis was typeset with the \LaTeX -system and the memoir class, using a model developed by the smart people of the Atomfysik division at Lund University.

SYNTHÈSE

Une molécule soumise à un champ laser infra-rouge intense (dans la gamme des 10^{14}W.cm^{-2}) peut être ionisée par effet tunnel. Le paquet d'ondes électroniques (POE) ainsi libéré est alors accéléré par le champ laser et, lorsqu'il repasse à proximité de l'ion parent, il a une certaine probabilité de se recombiner dans son état fondamental. Lors de cette recombinaison, le POE libère son énergie sous la forme d'un flash attoseconde ($1 \text{as} = 10^{-18} \text{s}$) de rayons XUV. Cette émission cohérente est produite à chaque demi-cycle laser résultant en un train d'impulsions attosecondes. Dans le domaine spectral, ce train correspond à un spectre discret d'harmoniques de la fréquence lasers. L'étape de recombinaison de l'électron avec l'ion parent peut être considérée comme une sonde de la structure des orbitales de valence moléculaires participant à la génération d'harmoniques et de la dynamique ayant lieu dans l'ion pendant l'excursion de l'électron dans le continuum. En caractérisant en amplitude, phase et polarisation, l'émission harmonique associée à cette recombinaison, il est possible de remonter à ces informations structurales et dynamiques avec une précision de l'ordre de l'Ångström et une résolution attoseconde. En particulier, la phase de l'émission harmonique qui est difficile à caractériser, encode des informations indispensables à la bonne compréhension des processus ayant lieu dans le milieu de génération.

Nous présentons les principes et testons de nouvelles techniques permettant de caractériser la phase de l'émission attoseconde suivant plusieurs dimensions à la fois et dans un laps de temps optimisé. Dans une première partie, nous présentons une méthode permettant de caractériser rapidement la phase spectrale de l'émission harmonique, fondée sur un modèle en champ fort de la photoionisation à deux couleurs (RABBIT). Nous introduisons ensuite un nouveau dispositif interférométrique à deux sources, permettant de mesurer les variations de phase de l'émission attoseconde induites par l'excitation d'un paquet d'ondes rotationnelles ou vibrationnelles. Ce dispositif très stable, compact et sobre énergétiquement repose sur l'utilisation d'un élément optique de diffraction (DOE) binaire. Après avoir qualifié notre dispositif par des simulations numériques et des expériences préliminaires, nous montrons qu'il est si sensible qu'il permet de mesurer les variations de phase en fonction du paramètre d'excitation pour différentes trajectoires électroniques dans le continuum. Pour l'azote et le dioxyde de carbone, les mesures expérimentales montrent des variations de phase très différentes pour les deux premières trajectoires électroniques. Ce DOE est ensuite utilisé pour mesurer la phase de l'émission harmonique dans les molécules alignées dans les mêmes conditions expérimentales que le RABBIT. Les deux expériences menées successivement donnent des résultats compatibles que nous combinons par deux méthodes différentes : le CHASSEUR et le MAMMOTH. Enfin, nous proposons de combiner le DOE avec un réseau transitoire pour mener à bien des expériences de polarimétrie simple tir et large bande dans l'XUV. Ces différentes techniques de mesure de phase nous ont permis d'étudier précisément l'émission harmonique suivant différentes dimensions (angle d'alignement, intensité de génération, trajectoire électronique) et d'en tirer de nouvelles informations sur le mécanisme de génération dans les molécules.

LISTE DE PUBLICATIONS

Cette thèse est construite à partir des articles suivants, auxquels il sera fait référence dans le texte par leur nombre romain.

I Spectrally resolved multi-channel contributions to the harmonic emission in N₂

Z. Diveki, A. Camper, S. Haessler, T. Auguste, T. Ruchon, B. Carré, P. Salières, R. Guichard, J. Caillat, A. Maquet and R. Taïeb .

New Journal of Physics **14**, 023062 (2012),

DOI :10.1088/1367-2630/14/2/023062.

II Molecular orbital tomography from multi-channel harmonic emission in N₂

Z. Diveki, R. Guichard, J. Caillat, A. Camper, S. Haessler, T. Auguste, T. Ruchon, B. Carré, A. Maquet, R. Taïeb and P. Salières.

Chemical Physics **414**, 121–129 (2013),

DOI :10.1016/j.chemphys.2012.03.021.

III Notes on attosecond pulse profile measurements with the RABBIT technique

T. Ruchon and A. Camper.

Proceedings of UVX 2012, 01014 (2013), DOI :10.1051/uvx/201301014.

IV High-Harmonic Spectroscopy Using a Binary Diffractive Optical Element

A. Camper, T. Ruchon, D. Gauthier, O. Gobert, P. Salières, B. Carré and T. Auguste.

Phys. Rev. A **89**, 043843 (2014), DOI : [http :10.1103/PhysRevA.89.043843](http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.89.043843).

ACRONYMES

ATI	Above Threshold Ionization-Ionisation au-dessus du seuil
CCD	Charge Coupled Device
CELIA	Centre Lasers Intenses et Applications
CHASSEUR	Combined HArmonic Spectroscopy by two-Source EUv interferometry and RABBIT
CTMC	Classical Trajectory Monte-Carlo
DOE	Diffraction Optical Element-Élément Optique de Diffraction
GHOE	Génération d'Harmoniques d'Ordre Elevé
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital-Orbital Moléculaire la plus Haute Occupée
IR	Infra-Rouge
LUCA	Laser Ultra-Court Accordable
MAMMOTH	Mixed Approches for the MeasureMent of the Total Harmonic phases-Combinaison de techniques pour la mesure de la phase harmonique complète
MBES	Magnetic Bottle Electron Spectrometer-Spectromètre électronique à Bouteille Magnétique
MFPAD	Molecular Frame Photoelectron Angular Distribution-Distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel moléculaire
MIR	Middle Infra Red-Moyen Infra Rouge
PLFA	Plateforme Laser Femtoseconde Accordable
RABBIT	Reconstruction of Attosecond harmonic Beating by Interference of Two-photon Transitions-Reconstruction des Battements Attosecondes par Interférence de Transition à deux photons
REMPI	Resonantly Enhanced Multi-Photon Ionization-Ionisation multi-photonique exaltée par résonance
SFA	Strong Field Approximation-Approximation des Champs Forts
SPIDER	Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-field Reconstruction
TEM	Transverse Electromagnetic Mode-Mode Electromagnétique Transverse
XUV	eXtreme Ultra Violet-Ultra-Violet eXtrême

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
1 Spectroscopie harmonique de phase unidimensionnelle résolue en énergie	15
1.1 Introduction	15
1.1.1 Techniques de mesure attoseconde	15
1.1.2 Méthode RABBIT	16
1.2 Mesure de phase par interférométrie quantique	17
1.3 Modélisation des interférences quantiques	21
1.3.1 Équation de Schrödinger	21
1.3.2 Approximation des champs forts	21
1.3.3 Approximation d'enveloppe lentement variable	22
1.3.4 Développement de Fourier-Bessel	22
1.3.5 Densité de probabilité de photoionisation à deux couleurs	23
1.4 RABITT mono-coup	26
1.4.1 Principe de la méthode	27
1.4.2 Protocole	28
1.4.3 Résultats expérimentaux	29
1.5 Interférences quantiques en régime multiphotonique	32
1.5.1 Dispositif expérimental et molécule étudiée	32
1.5.2 Filtrage de la partie basse du spectre harmonique	33
1.5.3 Interférences quantiques	35
1.5.4 Développements	37
1.6 Conclusions et perspectives	37
2 Spectroscopie harmonique de phase unidimensionnelle résolue en angle	39
2.1 Introduction	39
2.2 Principe de la technique	40
2.3 Techniques expérimentales pour réaliser deux sources	40
2.3.1 Interféromètre à division du front d'onde	40
2.3.2 Interféromètre à division d'amplitude	42
2.3.3 Interféromètre à Élément Optique de Diffraction	42
2.4 Simulation numérique de la GHOE avec un DOE	46
2.4.1 Modèle	46
2.4.2 Expériences numériques	49
2.4.3 Introduction d'une dissymétrie entre les deux sources	52
2.5 Mise en œuvre expérimentale sur LUCA et AURORA	55
2.5.1 Montage Optique	57
2.5.2 Calibration du spectromètre	59
2.5.3 Etude expérimentale du recouvrement en champ lointain en fonction de la géométrie de focalisation	59
2.6 Analyse des figures d'interférence	61
2.6.1 Analyse des trajectoires courtes par transformée de Fourier	61
2.6.2 Précision des mesures de phase par interférométrie à DOE	62
2.6.3 Analyse détaillée par ondelettes de l'ensemble des trajectoires	64
2.7 Résultats expérimentaux et interprétation	65
2.7.1 Introduction	65
2.7.2 Mesure de phase près du seuil dans l'azote	65
2.7.3 Mesure de phase dans le dioxyde de carbone autour d'une structure d'alignement	67

2.7.4	Spectroscopie hautement non-linéaire étendue aux trajectoires longues dans les molécules alignées	69
2.7.5	Spectroscopie de phase des modes de vibration de l'hexafluorure de soufre	76
2.8	Conclusion et perspectives	79
3	Spectroscopie harmonique bidimensionnelle de l'émission moléculaire résolue en angle et en énergie	81
3.1	Principe de la cartographie de l'espace des configurations	81
3.2	Description de l'expérience	83
3.3	CHASSEUR : cartographie bidimensionnelle complète de l'émission attoseconde par un laçage unique	85
3.3.1	Principe du CHASSEUR	85
3.3.2	Résultats expérimentaux	88
3.4	MAMMOTH : cartographie redondante de l'émission attoseconde	91
3.4.1	Principe du MAMMOTH	92
3.4.2	Résultats expérimentaux non combinés	94
3.4.3	Algorithme de combinaison des mesures de phase	95
3.5	Conclusion	100
4	Spectroscopie harmonique de phase moléculaire résolue en angle et en polarisation	101
4.1	Introduction	101
4.1.1	Polarimétrie dans l'XUV par loi de Malus : performances et limites	101
4.1.2	Spectroscopie de phase par réseau transitoire d'alignement : principe et limites	102
4.2	HIPSTER : principe et mise en œuvre expérimentale	103
4.2.1	Principe de la méthode	104
4.2.2	Choix de l'échantillon	105
4.2.3	Analyse des données HIPSTER	107
4.2.4	Validation numérique de l'algorithme de traitement du signal	112
4.3	Résultats : combinaison de mesures de phase dans l'azote	113
4.4	Conclusions	115
	Conclusions générales et perspectives	117
A	Unités Atomiques	121
	Remerciements	123
	Bibliographie	125

Publications

I	Spectrally resolved multi-channel contributions to the harmonic emission in N₂	137
II	Molecular orbital tomography from multi-channel harmonic emission in N₂	151
III	Notes on attosecond pulse profile measurements with the RABBIT technique	163
IV	High-Harmonic Spectroscopy Using a Binary Diffractive Optical Element	177

INTRODUCTION

Lorsqu'un champ laser IR intense ($10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$) est focalisé dans un milieu gazeux, on observe en sortie de milieu une émission de rayonnement électromagnétique dans la gamme XUV. Ce phénomène, mis en évidence pour la première fois en 1987 par Ferray et al. [47] et McPherson et al. [125], a été appelé Génération d'Harmoniques d'Ordre Elevé (GHOE) : pour des impulsions IR formées d'un grand nombre de cycles optiques et un milieu de génération centrosymétrique, le spectre de cette émission est organisé en fréquences harmoniques impaires de la fréquence IR. En effet, l'émission harmonique produite par GHOE présente un certain nombre de propriétés caractéristiques :

- elle est collimatée. Sa direction de propagation est la même que celle du laser IR et la divergence harmonique est plus faible que la divergence IR. Nous verrons dans cette introduction qu'elle résulte d'un accord de phase qui lui est propre.
- elle est cohérente spatialement [11, 37] et spectralement [135, 146].
- elle présente une dérive de fréquence attoseconde ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$) importante et quasi-linéaire. Nous verrons dans cette introduction que cette dérive de fréquence est intrinsèque à la GHOE.
- l'amplitude des harmoniques est constante dans la région spectrale dite du *plateau*, puis décroît rapidement pour les ordres harmoniques les plus élevés. Cette région spectrale est appelée la *coupure*.
- la largeur spectrale de l'émission harmonique sur l'axe (trajectoires courtes) augmente avec l'ordre harmonique et les ordres les plus élevés finissent par se recouvrir pour former un continuum. Ce continuum est d'autant plus large que l'impulsion de génération est courte.

Très rapidement après la découverte de la GHOE, Farkas and Tóth [45], puis Antoine et al. [3] proposent d'utiliser la large bande spectrale couverte par cette émission cohérente pour synthétiser des trains d'impulsions attosecondes et des impulsions attosecondes isolées. D'après la relation d'Heisenberg, avec une bande spectrale de largeur ΔE , l'impulsion la plus courte qu'on puisse synthétiser a une durée de $\Delta\tau = \frac{\hbar}{\Delta E}$. Pour 1,5 eV, ce qui correspond au spectre visible, on atteint 1,4 fs, soit un demi cycle optique à 800 nm. Pour franchir la *frontière femtoseconde*, il faut donc élargir la bande spectrale et par conséquent déplacer la longueur d'onde centrale du spectre vers l'XUV, ce qui présente des difficultés importantes qui n'ont pu être dépassées que par la mise en forme de spectres de GHOE. A partir de 2001, des trains d'impulsions attosecondes ont été obtenus [135] lorsque l'émission est organisée en harmoniques, tandis que des impulsions isolées ont été mesurées [62] lorsque le spectre de l'émission est continu. Dans tous les cas, la phase spectrale doit être régulière (faible déviation par rapport à un comportement linéaire) pour conserver la structure attoseconde de l'émission harmonique. Le record de l'impulsion la plus courte est actuellement détenu par Zhao et al. [200], qui ont réussi à produire et caractériser des impulsions de 67 as.

Dépasser cette *frontière femtoseconde* est un objectif motivé par les dynamiques dont l'étude deviendrait ainsi accessible. L'unité atomique de temps est de 24 as, ce qui correspond au temps mis par un électron pour parcourir une distance égale au rayon de la première orbite de l'atome d'hydrogène dans le modèle de Bohr. La physique attoseconde a donc pour objet d'étude privilégié les mouvements électroniques dans les atomes et dans les molécules. Principalement deux voies d'utilisation de ces impulsions permettent d'accéder à ces informations :

- l'utilisation des impulsions attosecondes pour sonder un processus extérieur à la génération (photoionisation, absorption transitoire...),
- le schéma d'auto-sonde dans lequel l'interprétation du processus de GHOE permet de déduire les propriétés du milieu de génération à partir des caractéristiques (amplitude, phase, état de polarisation...) de l'émission attoseconde.

Parmi les succès du premier schéma, on peut citer les expériences d'absorption transitoire [53] et les expériences de photoionisation, qui ont permis de mettre en évidence des délais de quelques dizaines d'attosecondes dans la photoionisation entre différents canaux d'ionisation [55, 58, 82, 189]. Dans ce manuscrit, il est question de photoionisation, en particulier au chapitre 1, mais pas de spectroscopie par absorption transitoire.

Le second schéma est plus central dans cette thèse puisqu'il est à l'origine des expériences présentées dans les chapitres 2, 3 et 4 et de tous les articles présentés dans ce manuscrit. Par conséquent, nous allons nous focaliser sur la description de ce schéma de spectroscopie hautement non-linéaire. En particulier, nous rappellerons quelques notions sur la GHOE, puis nous décrirons la technique expérimentale d'alignement non-adiabatique des molécules et enfin, nous exposerons les deux principaux modèles disponibles pour interpréter les résultats obtenus dans les molécules alignées :

- les interférences structurales, qui résultent de l'interférence des émissions harmoniques provenant des différentes parties de l'orbitale impliquée dans la génération [96],
- les interférences dynamiques, qui reposent sur l'implication de plusieurs orbitales de valence [123, 157] dans la GHOE.

Modèle à trois étapes pour la GHOE

En 1993, Schafer et al. [150] et Corkum [28] proposent un modèle semi-classique en trois étapes pour la GHOE. Ces trois étapes sont illustrées en figure 0.1. Lors de la première étape, le champ laser intense, abaisse la barrière de potentiel du gaz cible à travers laquelle un paquet d'ondes électronique (POE) peut passer par effet tunnel. Cette première étape n'a lieu qu'au voisinage du maximum du champ laser, lorsque la barrière de potentiel est suffisamment basse. Elle ne dure donc qu'une fraction de sa période, par exemple 2,7 fs à 800 nm, ce qui impose une durée attoseconde au POE émis. Cette durée initiale attoseconde détermine la durée des impulsions lumineuses finalement émises qui, en pratique, restent attoseconde.

Le POE libéré dans le continuum de l'atome ou de la molécule est ensuite accéléré dans le champ IR. Lorsque ce POE repasse à proximité de l'ion parent, il a une certaine probabilité de se recombiner avec lui vers son état fondamental¹. Lors de cette recombinaison radiative, le POE convertit l'énergie cinétique E_c qu'il a acquise lors de sa propagation dans le continuum en photons dans la gamme XUV : $\hbar\omega = E_c + I_p$, où I_p est le potentiel de première ionisation du gaz atomique. Dans un milieu centrosymétrique et si le laser a une

1. L'état final doit être identique à l'état initial pour que l'émission soit cohérente [27].

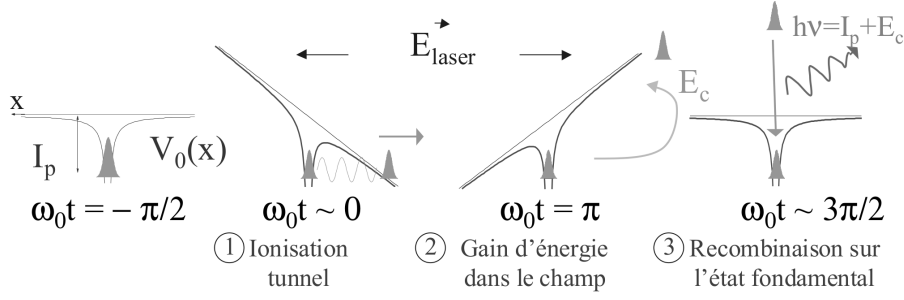


FIGURE 0.1: Figure empruntée de [112]. Représentation du modèle en trois étapes pour la GHOE. Etape 1 : un champ laser intense IR abaisse la barrière de potentiel à travers laquelle un paquet d'ondes électronique (POE) peut passer par effet tunnel. Etape 2 : le POE acquiert de l'énergie lors de son excursion dans le continuum. Etape 3 : le POE peut se recombiner avec l'ion parent. Cette recombinaison est radiative et donne lieu à l'émission harmonique.

durée suffisamment longue, ce processus se répète à l'identique tous les demi-cycles optiques avec une éjection du POE dans des directions opposées. Dans ce cas, seules les harmoniques impaires de la fréquence fondamentale IR sont générées.

Une version quantique de ce modèle, se plaçant dans l'approximation des champs forts (SFA pour *Strong Field Approximation*), est proposée par Lewenstein et al. [99] en 1994. Une autre formulation de ce modèle quantique, exprimée en terme d'intégrale de chemins quantiques de Feynman, est proposée par Salières et al. [148] en 2001. Cependant, la version SFA reste la plus utilisée et nous en décrivons ici succinctement les bases à partir de la thèse de Y. Mairesse [112].

En considérant qu'un seul électron est actif pendant le processus de GHOE, l'équation de Schrödinger pour un atome plongé dans un champ électrique $\mathbf{E} = -\partial\mathbf{A}/\partial t$, où $\mathbf{A}(t)$ est le potentiel vecteur, s'écrit en unités atomiques :

$$i\frac{\partial|\psi(t)\rangle}{\partial t} = (-\nabla_r^2/2 + V_0(\mathbf{x}) + \mathbf{E}\cdot\mathbf{x})|\psi(t)\rangle \quad (1)$$

où $V_0(\mathbf{x})$ est le potentiel atomique, et $\mathbf{E}\cdot\mathbf{x}$ le potentiel d'interaction avec le champ. Pour résoudre cette équation, on fait les approximations suivantes :

- seul l'état fondamental de la structure atomique est considéré. En particulier la pulsation du champ laser est suffisamment faible pour ne pas induire de transfert de population vers des états excités.
- l'électron libéré dans le continuum est insensible au potentiel coulombien de l'ion. C'est le cas si le champ laser est suffisamment intense.
- la déplétion du fondamental est négligée. Pour cela, l'éclairement pic de l'impulsion de génération est pris suffisamment inférieur à l'éclairement de saturation du gaz, qui correspond à l'ionisation directe et complète du milieu par le laser.

En conséquence, la gamme d'éclairement sur laquelle la GHOE est possible est assez restreinte : pour être en régime tunnel, il faut que l'éclairement de génération soit suffisamment grand pour que γ , le paramètre de Keldysh², soit très petit devant 1, mais plus petit que l'éclairement de saturation du gaz

2. Le paramètre de Keldysh permet d'estimer l'efficacité d'ionisation par effet tunnel et est défini comme le rapport entre le temps qu'un électron passerait à l'intérieur de la barrière tunnel et la période du laser. $\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}}$, où $U_p = \frac{I_0 e^2}{2\omega^2 \epsilon_0 m c}$, est défini comme l'énergie cinétique moyenne d'un électron oscillant dans un champ électrique d'éclairement I_0 et de pulsation ω (charge -e et masse au repos m).

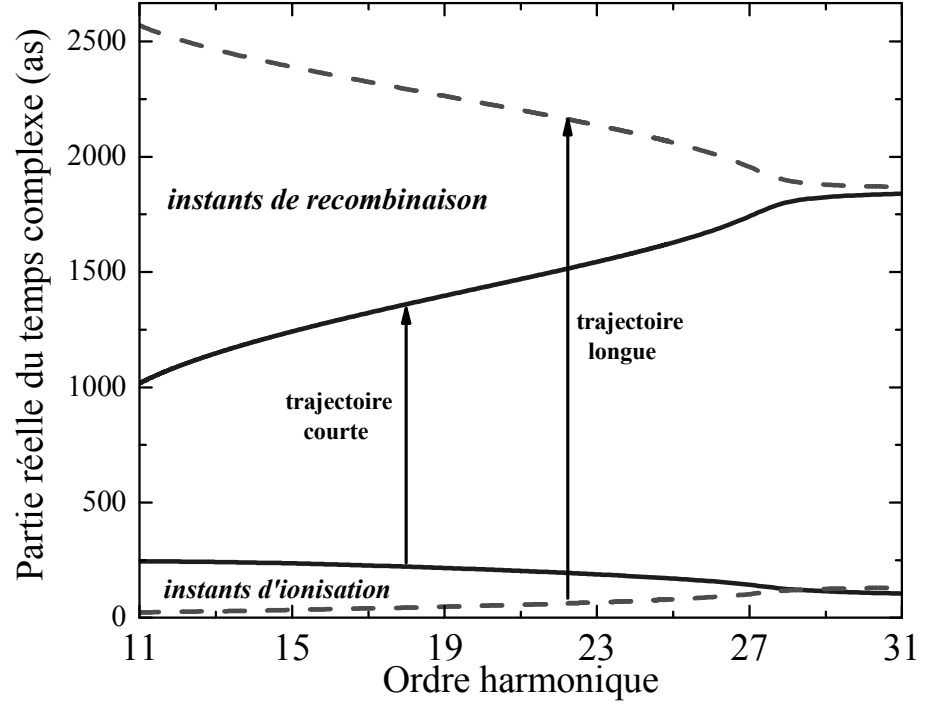


FIGURE 0.2: Figure empruntée de [112]. Parties réelles des instants d'ionisation et de recombinaison retrouvées par la résolution des équations de point selle obtenues dans l'approximation SFA, pour les deux premières trajectoires électroniques : la courte en traits pleins et la longue en pointillés. Les calculs sont faits dans le cas de l'argon à un éclairement de $1,2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$.

de génération. Dans la pratique, c'est la gamme de quelques $10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ à $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ qui est acceptable.

L'expression du moment dipolaire $\mathbf{x}(t) = \langle \psi(t) | \mathbf{x} | \psi(t) \rangle$ qui découle de ces approximations est [99] :

$$\mathbf{x}(t) = -i \int_0^t dt_i \int d\mathbf{p} \mathbf{d}_{\mathbf{p}+\mathbf{A}(t)}^* e^{iS(\mathbf{p},t_i,t)} \mathbf{E}(t_i) \mathbf{d}_{\mathbf{p}+\mathbf{A}(t_i)} \quad (2)$$

Cette expression peut se lire suivant le modèle en trois étapes :

- à l'instant d'ionisation t_i , le champ électrique \mathbf{E} induit une transition dipolaire qui fait passer une partie du POE du fondamental à un état du continuum de moment canonique \mathbf{p} , soit une impulsion $\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_i)$. L'amplitude de transition associée est $\mathbf{E}(t_i) \mathbf{d}_{\mathbf{p}+\mathbf{A}(t_i)}$.
- dans le continuum, le POE acquiert une phase $S(\mathbf{p},t_i,t)$, égale à l'intégrale d'action sur la trajectoire considérée, en se propageant librement sous l'action du champ laser.

$$S(\mathbf{p}, t_i, t_r) = - \int_{t_i}^{t_r} \left[\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t''))^2}{2} + I_p \right] dt'' \quad (3)$$

- à l'instant de recombinaison t_r , le POE a une impulsion égale à $\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)$. La probabilité de recombinaison par transition dipolaire électrique est donnée par $\mathbf{d}_{\mathbf{p}+\mathbf{A}(t_r)}$.

Le dipôle harmonique désigne l'ensemble des trajectoires possibles pour le POE, c'est-à-dire une somme sur l'ensemble des temps d'ionisation et de moments canoniques \mathbf{p} . A partir de cette expression, le spectre harmonique s'obtient par transformée de Fourier :

$$\mathbf{x}(\omega_q) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{x}(t) e^{i\omega_q t} dt = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_0^t dt_i \int d\mathbf{p} \mathbf{b}(t, t_i, \mathbf{p}) e^{i\varphi_q(t, t_i, \mathbf{p})} \quad (4)$$

où \mathbf{b} est l'amplitude de chaque contribution et

$$\varphi_q(t_i, t_r, \mathbf{p}) = \omega_q t_r - \int_{t_i}^{t_r} \left[\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t))^2}{2} + I_p \right] dt \quad (5)$$

Pour faciliter le calcul de cette intégrale, on peut se placer dans l'approximation de la phase stationnaire [148] : $\delta(S[\mathbf{p}, t_i, t_r] + \omega_q t_r) = 0$. On obtient alors les équations de point selle suivantes :

- $\frac{[\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_i)]^2}{2} + I_p = 0$, indique que le POE a initialement une énergie cinétique négative. Ceci correspond à un instant d'ionisation t_i complexe, ce qui est un reliquat de l'ionisation tunnel.
- $\int_{t_i}^{t_r} [\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)] dt = 0$, indique que les trajectoires électroniques sont fermées.
- $\frac{[\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_r)]^2}{2} + I_p = \omega_q$, donne l'énergie du photon émis à la recombinaison.

La résolution de ce système d'équations permet de déterminer t_i , \mathbf{p} et t_r .

En figure 0.2, on trace la partie réelle des instants d'ionisation et de recombinaison des deux premières trajectoires électroniques (la courte et la longue) retrouvées par ce modèle. Sur cette figure, on voit en particulier que les trajectoires courtes et longues convergent vers des temps d'émission identiques aux alentours de l'harmonique 29. L'embranchement du Y ainsi formé détermine le passage du plateau vers la coupure. Expérimentalement, cela correspond à une chute rapide de l'intensité avec l'ordre harmonique. La position de la coupure prédite par la résolution des équations de point selle est la suivante : $E_{\text{coupure}} = F \left(\frac{I_p}{U_p} \right) I_p + 3,17 U_p$, où $F \left(\frac{I_p}{U_p} \right)$ varie de 1,32 à 1,2 pour $\frac{I_p}{U_p}$ variant de 1 à 4.

Sur la figure 0.2, on voit que l'instant d'ionisation dépend très peu de l'ordre harmonique. En revanche, l'instant de recombinaison varie linéairement avec l'ordre harmonique, dans la région spectrale qui correspond au plateau harmonique. Par conséquent le retard de groupe de l'impulsion attoseconde ainsi créée, qui correspond au temps d'émission dans ce modèle, est spectralement linéaire. C'est ce qui est appelé *wobulation* ou *chirp* (pour dérive de fréquence en anglais) attoseconde. Le signe de ce *chirp atto* est opposé pour les trajectoires courtes et les trajectoires longues.

Un équivalent femtoseconde de ce *chirp atto* est également prédit par ce modèle. Pour un ordre harmonique donné, le temps d'émission dépend linéairement de l'éclairement de génération, en première approximation. On peut associer un coefficient α à la variation linéaire de la phase avec l'éclairement de génération. Ce coefficient régit la divergence harmonique et la dérive de fréquence femtoseconde des harmoniques. Dans le plateau, α est beaucoup plus grand pour les trajectoires longues que pour les trajectoires courtes.

Trajectoires courtes, trajectoires longues

Comme cela est visible sur la figure 0.2, l'électron peut se recombiner avec l'ion parent à différents instants après l'ionisation tout en ayant accumulé la même quantité d'énergie cinétique par propagation dans le continuum. La première possibilité de recombinaison est associée au temps d'excursion le plus bref et à une trajectoire dite *courte*, par opposition à la trajectoire dite *longue* qui correspond à la deuxième possibilité de recombinaison de l'électron. Plus l'impulsion lumineuse est longue, plus il y a de possibilités de recombinaison. Cependant, la diffusion du paquet d'onde électronique est telle, que la probabilité de recombinaison de l'électron devient négligeable au-delà de la deuxième possibilité. Par conséquent, les trajectoires d'ordres 3 et plus élevés sont généralement négligées dans l'étude de la GHOE.

Les temps d'excursion dans le continuum étant très différents, les dipôles microscopiques associés aux trajectoires courtes et longues sont également

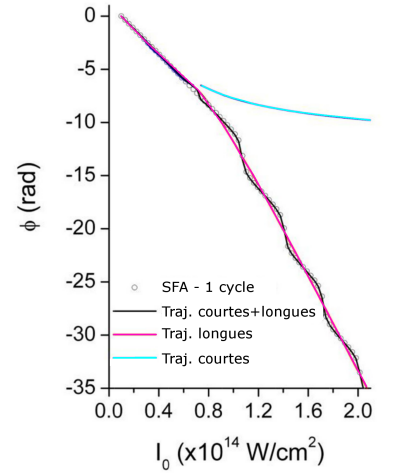


FIGURE 0.3. Phase du dipôle associé à H_{21} générée dans l'argon calculé dans le modèle SFA à un seul cycle (rond vide), par résolution des équations de point-selle en prenant en compte les trajectoires courtes et longues (noir), les trajectoires longues toutes seules (magenta) et les trajectoires courtes seulement (cyan). En dessous de $5 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$, H_{21} est générée dans la coupure du spectre harmonique.

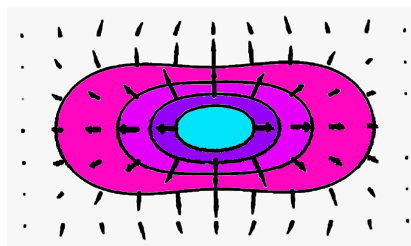


FIGURE 0.4. Figure reproduite et colorée de la référence [9]. En cyan, la zone d'accord de phase des trajectoires courtes. En magenta, la zone d'accord de phase des trajectoires longues. Les flèches représentent le désaccord de phase.

très différents. C'est ce qu'illustre la figure 0.3 pour H_{21} générée dans l'argon. On peut remarquer la compatibilité entre les calculs SFA à un cycle laser et ceux obtenus par résolution des équations de point-selle en prenant en compte les trajectoires courtes et longues. Les oscillations de ces deux courbes autour de la courbe associée aux trajectoires longues témoignent des interférences quantiques entre trajectoires courtes et longues.

Ces différences au niveau microscopique se répercutent au niveau macroscopique par l'intermédiaire de l'accord de phase nécessaire au processus de génération. La figure 0.4, reproduite de la référence [9], montre les zones d'accord de phase des trajectoires courtes (cyan) et longues (magenta). L'accord de phase des trajectoires longues se fait donc principalement sur le pourtour du foyer IR, dans des zones où l'intensité du champ laser IR de génération est plus faible. Ces résultats avaient déjà été obtenus par simulations numériques [146]. Ils ont été largement développés par la suite, notamment par Merdji et al. [126]. Macroscopiquement, les trajectoires longues se distinguent donc des trajectoires courtes par deux paramètres : elles sont plus divergentes spatialement et plus larges spectralement. Ces deux effets sont dus au coefficient de phase $\alpha = -\frac{\partial \varphi}{\partial I}$ qui est plus grand pour les trajectoires longues que pour les trajectoires courtes. Spatialement, la courbure de front d'onde induite par ce terme détermine la divergence de l'émission alors que la modulation temporelle de la phase au cours de l'impulsion détermine sa largeur spectrale. Ces deux grandeurs sont donc différentes pour les trajectoires courtes et longues : les plus longues sont plus divergentes et plus larges spectralement que les plus courtes. Ceci conduit à une séparation spatio spectrale des deux trajectoires en champ lointain, ce qui permet de les étudier séparément l'une de l'autre. Cela se révèle très intéressant pour les études de spectroscopie harmonique, comme nous le verrons au chapitre 2 notamment dans le cas du dioxyde de carbone. La spectroscopie harmonique étendue aux trajectoires longues permet en effet d'étudier un même phénomène à deux instants différents lors d'une seule et même expérience.

Il convient de conclure ce paragraphe en rappelant que les trajectoires courtes et longues ne sont plus discernables dans la coupure du spectre harmonique. Les deux trajectoires fusionnent en adoptant des propriétés plus proches de celles des trajectoires longues que celles des trajectoires courtes (harmoniques plus divergentes et plus larges spectralement).

Spectroscopie hautement non-linéaire

Le modèle pour la GHOE décrit ci-dessus est à l'origine des expériences de spectroscopie harmonique hautement non-linéaire. En effet, dans le schéma d'auto-sonde proposé par Itatani et al. [71] et Lein [94], le POE sonde le milieu de génération lors de l'étape de recombinaison radiative. Dans le cas où le milieu de génération est formé de molécules, l'émission harmonique encode donc de l'information sur la structure de la ou les orbitales moléculaires impliquées dans le processus de GHOE et sur l'éventuelle dynamique ayant lieu dans l'ion pendant l'étape d'excursion du POE. L'intensité [72, 123, 129], la phase [20, 59, 157, 201] et la polarisation [98, 119, 202] de l'émission harmonique sont donc des grandeurs caractéristiques du champ harmonique qui nous renseignent sur les propriétés structurales et dynamiques de la molécule sondée.

Ce type d'expérience offre une résolution spatiale de l'ordre de l'Ångström (longueur d'onde du POE) et une résolution temporelle de l'ordre de la centaine d'attosecondes pour les expériences présentées dans ce rapport. Les figures 0.5 et 0.6 représentent respectivement les orbitales HOMO (pour *Highest Occupied Molecular Orbital*, c'est-à-dire Orbitale moléculaire la plus haute oc-

cupée) et HOMO-1 (orbitale moléculaire immédiatement inférieure en énergie à la HOMO) de l'azote et les orbitales HOMO, HOMO-1 et HOMO-2 du dioxyde de carbone. Ces deux petites molécules linéaires seront les principaux objets d'étude de ce rapport. Les orbitales représentées sur ces deux figures sont celles qui sont en général impliquées dans la GHOE dans ces gaz. Les orbitales plus profondes ont des potentiels d'ionisation significativement plus grands et des symétries pas plus favorables à l'ionisation que les orbitales supérieures : l'ionisation tunnel associée est extrêmement faible et leur contribution à la GHOE est négligeable.

En contrôlant la direction de recombinaison du POE avec l'axe internucléaire de la molécule, il est possible de sonder la structure des orbitales moléculaires dans différentes directions. Pour y parvenir, nous avons recours à l'alignement moléculaire non-adiabatique [141].

Avant le début de cette thèse, les études de spectroscopie harmonique de phase étaient limitées à une dimension. Tous les articles publiés avant cette date sont des études de variation de la phase soit en fonction de l'ordre harmonique [20, 59] soit en fonction d'un paramètre d'excitation [107, 157, 201], le plus souvent la direction de recollision du POE avec l'axe de la molécule sondée. Cette vision expérimentale restreinte a conduit à des polémiques et à des interprétations théoriques incompatibles. Premier exemple : le cas du dioxyde de carbone. Les mesures de phase spectrale par RABBIT présentées par Boutu et al. [20] montrent un déphasage de $0,9 \pi$ rad à H_{31} entre 0 et 90 degrés qui est attribué à un effet de la structure de la molécule, tandis que les mesures de phase en fonction de l'angle d'alignement par interférométrie à deux sources rapportées dans [157] montrent un déphasage de $0,6 \pi$ rad à H_{23} entre 0 et 90 degrés et sont interprétées comme la marque de l'implication des orbitales HOMO, HOMO-1 et HOMO-2 dans le processus de GHOE. Cependant dans les deux cas, une référence de phase arbitraire est présente. Dans le cas des mesures de phase spectrale, la phase est supposée identique à 0 et 90 degrés pour H_{17} . Dans le cas des mesures de phase en fonction de l'angle d'alignement, la phase est arbitrairement fixée à zéro pour tous les ordres harmoniques lorsque les molécules sont alignées zéro degré. Second exemple : le cas du diazote. Dans ce cas, le désaccord est encore plus simple. Les mesures de phase spectrale publiées par Haessler et al. [59] montrent des variations de phase très nettes, tandis que les mesures de phase par interférométrie à deux sources publiées par Lock et al. [107] ne montrent aucune variation de phase.

Dans ces deux exemples, l'interprétation théorique des résultats expérimentaux est limitée par l'expérience elle-même. Comme nous le verrons au chapitre 2, la spectroscopie harmonique de phase est très sensible aux conditions expérimentales, en particulier à l'intensité de génération. Par conséquent, il est très important de réaliser les mesures de phase suivant les différentes dimensions de l'espace de phase dans les mêmes conditions expérimentales. La première motivation de cette thèse était donc le développement d'une spectroscopie harmonique multi-dimensionnelle permettant de réaliser par exemple des mesures RABBIT et des mesures par interférométrie à deux sources dans les mêmes conditions expérimentales exactement, afin de pouvoir affiner et unifier les résultats expérimentaux et mieux contraindre les modèles théoriques décrivant la GHOE dans les molécules.

Alignement moléculaire non-adiabatique

Les molécules qui sortent du jet effusif de notre dispositif expérimental ont une distribution angulaire isotrope. Elles sont distribuées avec une statistique de Boltzmann sur un nombre de niveaux rotationnels d'énergie $B_0 J(J+1)$ (où B_0 est la constante de rotation de la molécule considérée et J le niveau rota-

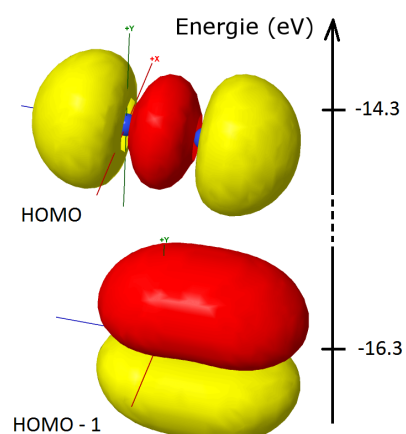


FIGURE 0.5. Orbitales de valence de l'azote impliquées dans la GHOE. Figures réalisées à partir du logiciel en ligne Orbimol®.

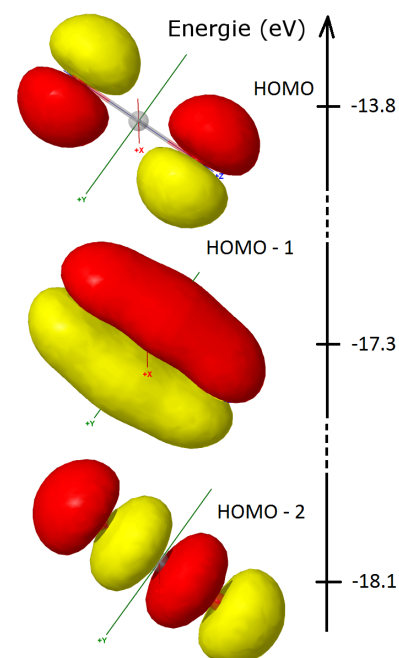


FIGURE 0.6. Orbitales de valence du dioxyde de carbone impliquées dans la GHOE. Figures réalisées à partir du logiciel en ligne Orbimol®.

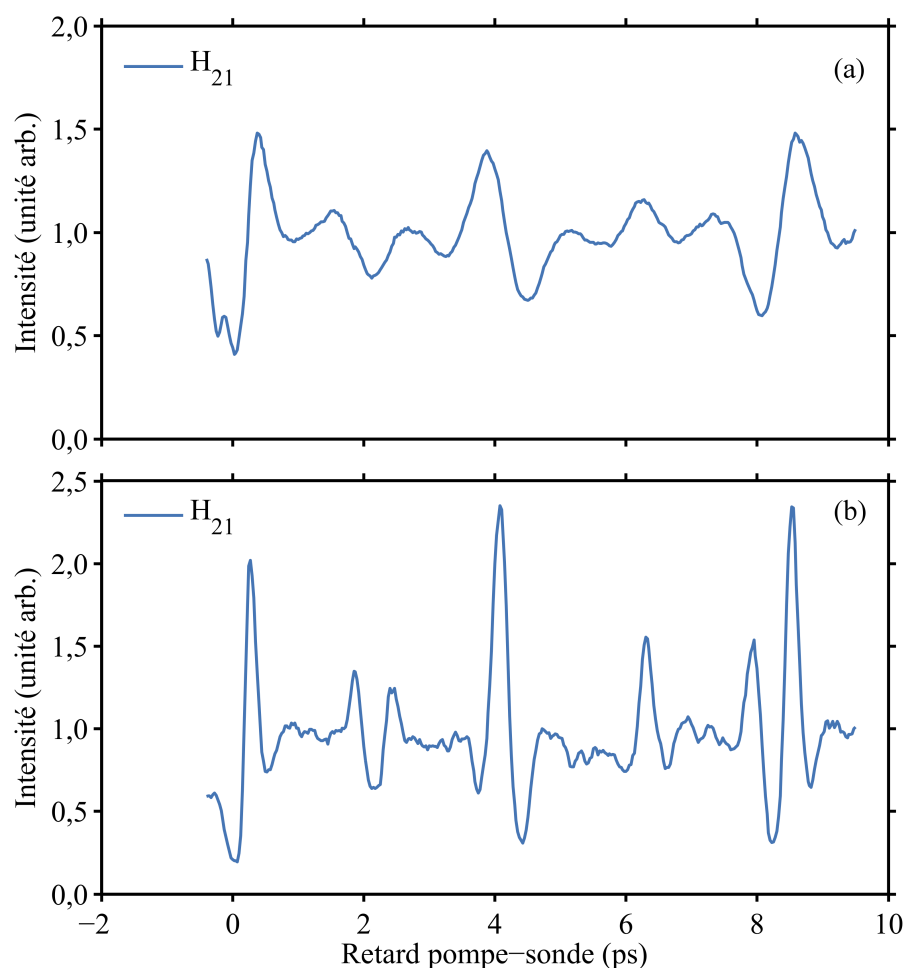


FIGURE 0.7: Rendement de l'harmonique 21 (H_{21}) générée par GHOE en utilisant une impulsion laser de longueur d'onde 800 nm (laser LUCA) en fonction du retard entre les impulsions de pompe (alignement) et de sonde (GHOE). La vanne Even-Lavie est utilisée (a) avec peu d'énergie dans le faisceau d'alignement et (b) avec plus d'énergie. Dans les deux cas, un lissage sur 5 points a été effectué. Résultats expérimentaux obtenus en collaboration avec Y. Mairesse et H. Ruf

tionnel) d'autant plus faible que la température du gaz est basse. Pour privilégier une direction de recombinaison du POE avec l'axe internucléaire, il faut aligner les molécules. Nous avons choisi la technique d'alignement non-adiabatique qui permet de travailler avec de hautes densités de gaz tout en autorisant des expériences en champ nul (l'échantillon aligné n'est pas perturbé par le faisceau de pompe). En pratique, on focalise dans le gaz à aligner une première impulsion laser courte (≈ 120 fs) et la plus énergétique possible, dans la limite où elle n'ionise pas le milieu de génération. Cette impulsion de pompe permet de peupler en phase les niveaux rotationnels de la molécule par transitions Raman à deux photons. Les molécules étudiées ne possédant pas de moment dipolaire permanent, il faut d'abord induire une polarisation dans la molécule, avant d'utiliser cette polarisation induite pour aligner les molécules. Ces transitions ont lieu uniquement entre des niveaux rotationnels de même parité. Elles peuvent avoir lieu soit vers le haut (pour peupler un niveau rotationnel plus élevé), soit vers le bas (transition vers un état rotationnel moins élevé) [195].

Ce phénomène est illustré en figure 0.7 qui présente deux traces d'alignement de l'azote sondé par le rendement de H_{21} obtenue par GHOE en utilisant un laser à 800 nm. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé deux types de vanne : les vannes pulsées par un système piezo-électrique de type Attotech et les vannes à solénoïde de type Even-Lavie. Les deux traces présentées en figure 0.7 ont été réalisées en injectant le gaz dans la chambre de génération au moyen d'une vanne de type Even-Lavie. Les échantillons de gaz ainsi obtenus sont refroidis jusqu'à 5 à 10 k. La trace présentée en figure 0.7 (a) a été obtenue en apportant peu d'énergie au milieu de génération. On voit que les dynamiques sondées sont relativement lentes (≈ 1 ps). Au contraire, la trace présentée en figure 0.7 (b) présente une trace d'alignement prise avec plus d'énergie couplée dans la rotation des molécules. Des structures plus rapides (≈ 300 fs) que dans la trace (a) apparaissent. Cela révèle que dans le premier cas, nous avons peuplé peu de niveaux rotationnels, tandis que pour le second, un grand nombre d'états rotationnels ont été peuplés en phase³.

Dans les expériences qui nous intéressent, on cherche à accéder à une distribution angulaire des molécules la plus piquée possible, ce qui requiert de peupler en phase le plus possible d'états rotationnels. En principe, plus on couple d'énergie dans la rotation des molécules, plus la distribution angulaire des molécules est piquée. Il est donc potentiellement utile d'utiliser un dispositif d'alignement multi-impulsionnel [30], qui permet d'entretenir la rotation des molécules, et même de *rephaser* encore plus de molécules en couplant à nouveau de l'énergie dans la rotation des molécules après un nombre entier de périodes de rotation.

Les résultats obtenus avec cette méthode sont présentés en figure 0.8 qui montre le rendement de H_{41} du $2\ \mu\text{m}$ (trace prise dans le laboratoire du professeur DiMauro, Columbus (Ohio)) après 1, 2, 3 et 4 impulsions d'alignement. On voit que le contraste d'alignement augmente avec le nombre d'impulsions utilisées, c'est-à-dire avec la quantité d'énergie couplée dans la rotation des molécules. On voit aussi que les dynamiques initiées sont de plus en plus rapides, ce qui indique que de plus en plus de niveaux rotationnels sont peuplés.

Les distributions angulaires les plus piquées sont obtenues après une période de rotation fondamentale $T_{0,\text{rot}}$ et après une demi-période pour ce qui est de l'azote, alors que $\frac{T_{0,\text{rot}}}{4}$, $\frac{T_{0,\text{rot}}}{2}$, $\frac{3T_{0,\text{rot}}}{4}$ sont des retards qui donnent également des distributions angulaires très fines dans le dioxyde de carbone. Cela dépend de la symétrie de la molécule. Par la suite, deux types d'expériences peuvent être menées :

- soit le retard pompe-sonde est varié et la polarisation des impulsions de pompe et de sonde sont parallèles. Par conséquent la distribution angulaire passe d'allongé à oblate.
- soit le retard pompe-sonde correspondant à un maximum d'alignement est choisi et on varie l'angle entre les polarisations des impulsions de pompe et de sonde. Dans ce cas, on conserve tout le long de l'expérience

3. Il est possible de déterminer combien exactement en effectuant la transformée de Fourier de la trace d'alignement. Notons cependant ici que la détermination précise du degré d'alignement dans nos expériences est délicate. En effet, le rendement harmonique dépend beaucoup de la réponse non-linéaire du milieu qu'on étudie. Par exemple au voisinage de 30 eV, l'azote présente une résonance de forme qui augmente le contraste d'alignement de H_{21} de 800 nm par rapport aux autres ordres harmoniques (voir chapitre 2). Par ailleurs, si l'orbitale dominante n'est pas la même pour toutes les harmoniques générées [123] ou bien si des structures résonantes entrent en jeu [160] ou bien encore, si on ne sonde pas la distribution angulaire dans la direction de polarisation de la pompe [117], les structures d'alignement peuvent être inversées. Par conséquent, il serait préférable de déterminer le degré d'alignement des molécules, qui est un paramètre important pour expliquer les résultats expérimentaux, à l'aide d'une méthode indépendante, telle que l'explosion coulombienne [186], l'ionisation au-dessus du seuil [104] ou encore en suivant l'évolution de l'indice de réfraction du milieu.

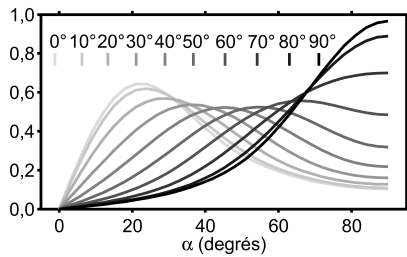


FIGURE 0.9. Distributions angulaires de l'azote pour différentes valeurs de θ_{al} , angle d'alignement défini par les directions de polarisation de l'impulsion sonde de génération et de l'impulsion pompe d'alignement. Données simulées pour une température rotationnelle de 70 K, un éclairement de pompe de $0,5 \cdot 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$, pour l'azote, et une impulsion de 120 fs. Simulations réalisées avec le programme d'alignement de S. Weber.

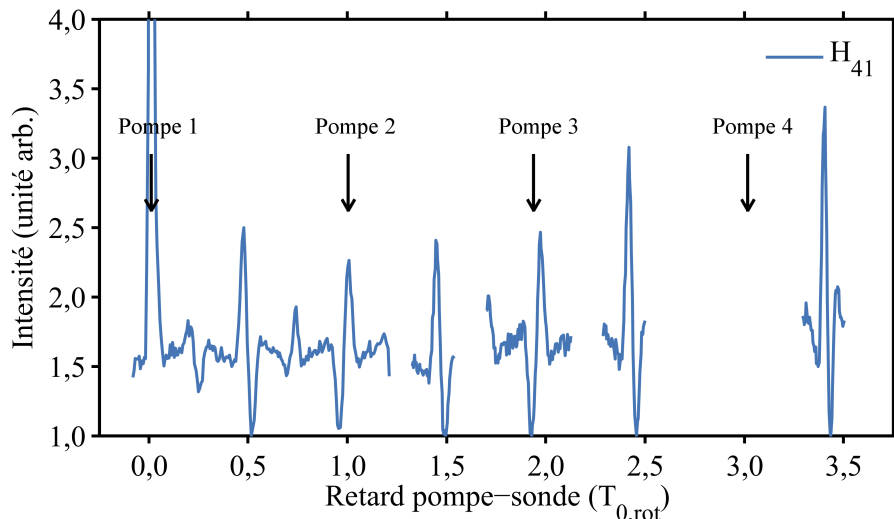


FIGURE 0.8: Alignement multi-impulsionnel dans l'azote. Le rendement de H_{41} d'une impulsion laser de longueur d'onde $2 \mu\text{m}$ (HeTopas, Columbus) généré dans l'azote en fonction du retard entre la première pompe et la sonde. 4 pompes sont utilisées. Elles sont synchronisées de telle sorte que deux pompes sont séparées d'une période rotationnelle de l'azote. Chaque impulsion de pompe apporte de l'énergie au paquet d'onde rotationnel et contribue à augmenter le nombre d'états rotationnels peuplés en phase. Résultats expérimentaux obtenus en collaboration avec S. Schoun, A. DiChiara, L. DiMauro et P. Agostini.

la même distribution angulaire, qui est tournée par rapport à la direction de la sonde.

La figure 0.9 représente la probabilité de trouver une molécule dont l'axe fait un angle α (axe des abscisses) avec la direction de polarisation de l'impulsion de sonde lorsque l'angle d'alignement entre les polarisations de pompe et de sonde est θ (les différentes courbes)⁴. Dans ce travail, nous aurons utilisé alternativement les deux approches.

Interférences dynamiques et structurales

La spectroscopie moléculaire harmonique d'ordre élevé consiste donc à mesurer expérimentalement l'intensité, la phase et l'état de polarisation des harmoniques, en fonction de la distribution angulaire des molécules. Velotta et al. [176] ont initié l'étude du rendement de la GHOE en fonction de l'alignement de l'azote, mais dans leur dispositif expérimental, l'alignement est réalisé de façon adiabatique et le champ de pompe perturbe la GHOE. Les premières mesures de rendement harmonique en fonction du retard pompe-sonde utilisant l'alignement non-adiabatique ont été publiées par Itatani et al. [71], Kanai et al. [74] et Vozzi et al. [180]. Des études de la phase harmonique dans les molécules alignées ont ensuite été réalisées par Boutu et al. [20] et Haessler et al. [59] pour ce qui est de la dépendance spectrale et par Zhou et al. [201] et Smirnova et al. [157] pour la dépendance angulaire. Enfin les

4. Pour calculer numériquement les distributions angulaires lorsque les polarisations de pompe et de sonde ne sont pas parallèles, il faut d'abord discrétiser l'espace d'arrivée (référentiel de sonde), calculer les coordonnées correspondantes dans le référentiel de pompe et calculer la probabilité de présence d'une molécule suivant les directions ainsi déterminées. On peut alors sommer les probabilités dans le référentiel de sonde.

études de polarimétrie dans les molécules alignées ont été initiées par Levesque et al. [98], Zhou et al. [202] et Mairesse et al. [119].

Principalement deux modèles ont été développés pour interpréter les résultats obtenus. Le premier a été proposé par Lein et al. [97]. Il repose sur la structure de la molécule étudiée qui est décrite comme un émetteur à deux centres qui interfèrent entre eux. Pour un angle d'alignement θ_{al} donné, la différence de phase accumulée par le POE pour franchir la distance entre les deux centres distants l'un de l'autre de r , pour une harmonique d'énergie $\hbar\nu$, est [20, 180] :

- $\varphi = \frac{r \cos(\theta_{al})}{k_B} + \frac{\pi}{2}$ si le signe de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques décrivant l'orbital moléculaire est négatif, où $k_B = \frac{\hbar}{\sqrt{2m_e(2\pi\hbar\nu - I_p)}}$ est le vecteur d'onde de de Broglie de l'électron se recombinant avec l'ion parent (voir la figure 0.10).
- $\varphi = \frac{r \cos(\theta_{al})}{k_B}$ si le signe de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques décrivant l'orbital moléculaire est positif.

Dans ce modèle une interférence destructive se produit lorsque $\varphi = \pi$. On parle alors d'*interférences structurales*. Dans ce cas, on s'attend à observer un minimum spectral qui varie avec θ_{al} . Dans le modèle de Lein et al. [97], ce minimum est indépendant de tous les autres paramètres (éclairage de génération, longueur d'onde...). Ce modèle est soutenu par un certain nombre de résultats expérimentaux [20, 107, 180, 182, 201].

Le second modèle, proposé par Smirnova et al. [158], met en avant la présence de plusieurs orbitales de valence situées à proximité du seuil de première ionisation. Dans les petites molécules étudiées, il peut y avoir jusqu'à 3 orbitales susceptibles de participer à la GHOE (voir les figures 0.5 et 0.6). Le poids de ces différentes orbitales dans le spectre de GHOE dépend de leur taux d'ionisation respectif lié à leur potentiel d'ionisation et leurs symétries, mais aussi de l'amplitude du dipôle de recombinaison qui leur est associé. Par ailleurs, le temps d'excursion associé à un ordre harmonique n n'est pas le même suivant l'orbitale qui est considérée (I_p du canal d'ionisation associé est différent). Par conséquent, la différence de phase acquise durant l'excursion dans le continuum due à la différence de potentiel d'ionisation associé à chaque orbitale peut conduire à une différence de phase égale à π . On observe alors un minimum spectral et on parle d'*interférence dynamique*. Le minimum spectral associé dépend de l'éclairement et de la longueur d'onde de génération (par l'intermédiaire du temps d'excursion dans le continuum) et de l'angle d'alignement par l'intermédiaire de la phase des dipôles de recombinaison. Ce modèle est appuyé par un certain nombre de résultats expérimentaux [59, 73, 123, 157, 193], notamment les articles I et II, qui sont présentés à la fin de ce rapport.

Récemment la modélisation de ces deux aspects de la GHOE dans les molécules alignées a connu des avancées. La description de la structure des orbitales a été améliorée en prenant la transposée complexe de dipôles de photoionisation calculé en ondes de diffusion pour l'étape de recombinaison [15, 90, 143]. Des couplages entre canaux d'ionisation (ionisation à partir d'une orbitale et recombinaison dans une autre) ont été proposé par Mairesse et al. [119]. D'autres phénomènes pouvant contribuer à la GHOE dans les molécules alignées ont été mentionnés. Par exemple, la résonance de forme [73, 143] ou le minimum de Cooper [15] dans l'azote. D'autres études enfin ont montré que le régime d'interférences pouvait être différent suivant la longueur d'onde de génération [144, 182].

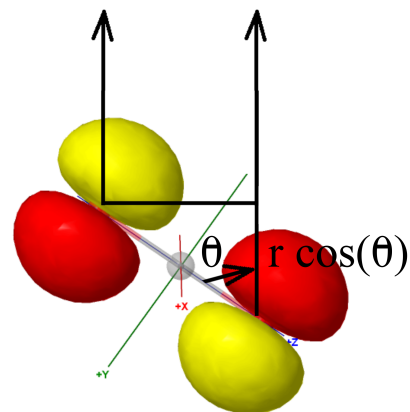


FIGURE 0.10. Illustration du modèle à 2 centres de GHOE avec l'orbitale HOMO de CO_2 .

Objectifs

Les deux modèles de GHOE dans les molécules alignées que nous venons de présenter ne sont pas compatibles l'un avec l'autre : dans un cas le minimum spectral ne varie ni avec l'éclairement de génération, ni avec la longueur d'onde, alors que dans l'autre cas, ces deux paramètres ont un effet important sur la position de ce minimum. Par ailleurs, si le modèle à deux centres semble donner des résultats satisfaisant dans le dioxyde de carbone [182], ce n'est pas du tout le cas pour l'azote.

Les mesures de rendement et de phase harmonique n'ont pas encore réussi à imposer un modèle unifié. Cela est en partie dû au fait que les techniques de mesure utilisées dans les différents laboratoires donnent accès à des grandeurs qui sont parfois difficiles à relier entre elles. Un exemple : les mesures RABBIT [59] pour différents angles d'alignement donnent accès à la phase de l'émission attoseconde à une constante près qui dépend de l'angle d'alignement. Les mesures par interférométrie à deux sources [107] ou par réseaux transitoires d'alignement [143] donnent accès à la phase de l'émission harmonique à une constante près qui dépend de l'ordre harmonique. Les références sont donc différentes pour chaque type de mesure. Par ailleurs, chaque technique de mesure peut avoir des artefacts qu'il faut être capable d'identifier.

Pour comparer les différents résultats et unifier les mesures, il est donc nécessaire de pouvoir réaliser les différents types d'expérience dans les mêmes conditions de génération. Par ailleurs, étant donné le nombre important de paramètres (éclairement de génération, longueur d'onde, angle d'alignement, ...) qu'il faut étudier, il est important de disposer de techniques de mesure rapides et si possible de mesurer plusieurs grandeurs à la fois.

Au chapitre 1, nous exposons le principe de mesure de phase spectrale par interférométrie quantique (technique RABBIT). Nous nous demanderons comment accélérer ces mesures et s'il est possible de remplacer les N traces RABBIT (pour N angles d'alignement moléculaire) par une seule trace. Par ailleurs, nous ferons une parenthèse dans les études suivant le schéma d'auto-sonde et nous explorerons un schéma d'interférométrie quantique inédit, généralisation du RABBIT.

Au chapitre 2, nous exposons la solution originale que nous avons développée au cours de cette thèse pour augmenter la stabilité et la précision des mesures de phase par interférométrie à deux sources. Nous nous demanderons comment les phases mesurées par cette technique sont reliées aux phases microscopiques des dipôles harmoniques et nous répondrons à cette question par des simulations numériques en utilisant les dipôles de gaz atomiques pour lesquels il a été démontré que les dipôles SFA sont corrects. Nous exposerons des résultats expérimentaux validant notre approche. Puis nous nous demanderons comment étendre ces mesures de phase des trajectoires courtes aux trajectoires longues. Nous répondrons à cette question en proposant une technique rudimentaire inspirée de l'analyse par ondelettes. Enfin, nous verrons que le dispositif que nous avons proposé est suffisamment précis pour permettre de mesurer des variations de la phase harmonique en fonction de la phase d'un paquet d'onde vibrationnel.

Au chapitre 3, nous verrons que le dispositif décrit au chapitre 2 permet d'effectuer des mesures de phase par la technique RABBIT et par interférométrie à deux sources dans des conditions expérimentales identiques. Nous nous demanderons alors comment combiner les résultats obtenus et s'ils sont compatibles entre eux. Pour répondre à ces questions, nous avons imaginé deux possibilités, appelées CHASSEUR et MAMMOTH, la seconde reposant sur un algorithme inspiré des techniques de mesure de phase par dérivée de type Shack-Hartmann.

Au chapitre 4, nous verrons qu'il est possible de combiner le dispositif décrit au chapitre 2 avec un réseau d'alignement transitoire. Nous nous demanderons si les résultats obtenus par les deux techniques sont compatibles entre eux. Nous verrons que cela n'est pas le cas. A partir de ce constat, nous développerons une technique d'analyse combinant les deux types de mesure qui donne accès simultanément à l'amplitude et la phase de l'émission atto, mais aussi à un certain nombre d'information sur son état de polarisation, tout cela avec un dispositif expérimental pouvant fonctionner avec un seul tir laser. C'est la technique HIPSTER.

Enfin nous concluons ce manuscrit en rappelant les principaux résultats présentés et en évoquant des perspectives de continuation et de développement de ce travail.

SPECTROSCOPIE HARMONIQUE DE PHASE UNIDIMENSIONNELLE RÉSOLUE EN ÉNERGIE

1.1 Introduction

1.1.1 Techniques de mesure attoseconde

Dès 1996, Antoine et al. [3] affirment que la GHOE peut être utilisée pour produire des trains d'impulsions attosecondes à condition que les harmoniques soient en phase (voir aussi [45]). A la même époque, Vénier et al. [177] étudient numériquement les spectres de photoionisation atomique par un peigne de fréquences issu de la GHOE en présence du champ laser IR de génération. Ces spectres présentent des pics correspondant aux harmoniques et des pics satellites entre les pics harmoniques qui résultent de la photoionisation à deux couleurs (un photon harmonique et un photon IR). Ils démontrent que l'intensité des pics satellites est fortement modulée par la phase relative entre le peigne de fréquences harmoniques et l'IR. Ces modulations sont à la base de la technique RABBIT dont l'acronyme, qui signifie *Reconstruction of Attosecond Beating By Interferometry of two-photon Transitions*, a été proposé par Muller [132]. Elle a été mise en œuvre pour la première fois par Paul et al. [135], puis largement étendue par Mairesse et al. [114]. Le RABBIT est une technique de mesure de phase spectrale qui a apporté la preuve expérimentale de la synthèse de trains d'impulsions attosecondes, tout comme les expériences de corrélation IR-XUV, réalisées à l'aide d'une caméra attoseconde à balayage de fente ou *Attosecond Streaking Camera* et publiées par Hentschel et al. [62] la même année, ont apporté la preuve de la synthèse d'impulsions attosecondes isolées. Ces résultats expérimentaux constituent l'acte de naissance de la physique attoseconde.

D'autres techniques de mesure de phase spectrale dans la gamme XUV se sont développées par la suite, chacune adaptée à des situations ou mesures particulières. Pour mesurer la phase spectrale à l'intérieur d'une harmonique et accéder à des dynamiques attosecondes et femtosecondes, Cormier et al. [29] ont proposé le SPIDER harmonique. Il s'agit d'une transposition de l'IR vers l'XUV du SPIDER [68], acronyme pour *Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-field Reconstruction* (Interférométrie de Phase Spectrale pour la Reconstruction Directe d'un champ Electrique), qui requiert la production de deux répliques du même train d'impulsions attosecondes, décalées à la fois temporellement et spectralement. Pour mesurer des impulsions attosecondes isolées maintenant, Quéré et al. [139] ont d'abord proposé la technique *Attosecond Spectral Shearing interferometry*, qui implique également deux ré-

pliques de l'impulsion à caractériser, synchronisées cette fois avec un champ IR intense. Elle permet de mesurer les phases sur l'ensemble du spectre harmonique et donc d'accéder à des dynamiques attosecondes. Cette technique n'a pas encore été démontrée expérimentalement, mais des tentatives sont en cours. Pour caractériser aussi bien les impulsions attosecondes isolées que les trains d'impulsions attosecondes, Mairesse et Quéré [113] ont proposé une technique généralisant et unifiant le RABBIT et l'attosecond streaking, basée sur un échantillonnage fin spectral et temporel de la cross-corrélation XUV-IR. Elle est nommée FROG-CRAB, acronyme de *Frequency-Resolved Optical Gating for Complete Reconstruction of Attosecond Bursts*. Le formalisme et l'algorithme qui l'accompagne, sont similaires au FROG développé par Trebino et Kane [172] dans le visible. Le FROG-CRAB donne les phases et amplitudes temporelles à la fois de l'IR et de l'XUV. Cette méthode qui nécessite une grande résolution temporelle et spectrale, a été mise en œuvre expérimentalement par Sansone et al. [149] pour des impulsions attosecondes isolées et par Kim et al. [78] pour des trains d'impulsions attosecondes¹. Elle est désormais couramment utilisée [52, 77, 151, 194] pour caractériser les trains courts d'impulsions (moins de 3 wagons). Pour les trains longs, la technique RABBIT qui en est une déclinaison, lui est en général préférée, car beaucoup moins exigeante expérimentalement : l'amplitude du balayage temporel et la résolution spectrale requises sont bien moindres, mais elle ne donne accès qu'à l'impulsion moyenne du train et non à l'ensemble du train.

1.1.2 Méthode RABBIT

Toutes les techniques citées précédemment reposent sur l'habillage par un champ électrique IR d'un paquet d'ondes photoélectronique réplique du paquet d'ondes photonique à caractériser. Dans ce rapport, nous présenterons des expériences de GHOE menées avec des lasers de durées supérieures à 25 fs, pour lesquelles nous utiliserons la technique de caractérisation RABBIT. Elle a été largement utilisée au cours de la dernière décennie dans ce type de conditions expérimentales. Ainsi, elle a d'abord apporté la preuve expérimentale de la justesse du modèle en 3 étapes pour la GHOE [28, 99] : suite à la démonstration de la cohérence spectrale de la GHOE [135], Mairesse et al. [114] ont mis en évidence l'existence d'une dérive de fréquence intrinsèque de l'émission attoseconde (dénommée *atto-chirp*) et sa dépendance en fonction de l'éclairement de génération. D'autres études ont montré que les résultats obtenus par RABBIT reflétaient bien la dérive de fréquence harmonique intrinsèque à la GHOE [75] ou bien celle introduite par un filtre métallique [109]. Cela a conduit à la caractérisation de miroirs multi-couches conçus pour compenser la dérive de fréquence harmonique attoseconde [18, 131]. Une étude récente de l'émission harmonique dans un plasma d'étain au voisinage d'une résonance [60] a récemment permis de révéler des distortions de phase importantes par RABBIT.

La fiabilité de la technique RABBIT a été testée en comparant les résultats obtenus par RABBIT avec ceux obtenus par d'autres méthodes. En particulier, le RABBIT a été comparé avec l'autocorrélation [89] et avec la perturbation de la GHOE *in situ* par un champ laser doublé peu intense [31]. La comparaison avec l'auto-corrélation [89] présente des incompatibilités dans les zones où les trajectoires longues sont présentes. Cependant, il est possible de trouver des conditions expérimentales dans lesquelles ces trajectoires ne contribuent que très faiblement à la GHOE. Par ailleurs, l'influence des trajectoires longues est

1. La version attoseconde de la caméra à balayage de fente, *streaking camera* en anglais, proposée par Itatani et al. [70] est une forme préliminaire du FROG-CRAB qui n'a été formalisée qu'un peu plus tard par Quéré et al. [140].

importante principalement dans les ailes spectrales et spatiales du faisceau harmonique. Par conséquent, il est possible de les filtrer spatialement par l'intermédiaire d'un iris. La seconde comparaison, cette fois entre le RABBIT et la perturbation locale de la GHOE *in situ* avec une impulsion à 2ω [31], a révélé des déviations dues aux différences intrinsèques entre les techniques expérimentales. Cela a permis de séparer la contribution de l'atome unique et celle des effets de propagation du champ XUV dans le milieu de génération. En effet, la méthode *in situ* donne accès à des informations sur la GHOE à l'échelle microscopique, tandis que le RABBIT mesure une réponse macroscopique. Au chapitre 3, le RABBIT sera comparé à l'interférométrie à deux sources dans le cadre de l'étude de la phase de l'émission attoseconde dans les molécules d'azote alignées.

Plus récemment, une nouvelle direction pour l'utilisation du RABBIT a été proposée. Il s'agit cette fois de photoionisation à deux couleurs d'un système dans lequel plusieurs canaux d'ionisation sont actifs. Cela se produit pour les gaz atomiques lorsque les photons XUV sont suffisamment énergétiques pour ioniser deux canaux à la fois [55, 82], plus fréquemment dans les molécules pour lesquelles plusieurs canaux d'ionisation sont souvent activables en quelques eV [22, 58] ou encore les cibles solides [198, 199]. L'objectif n'est plus alors de mesurer le délai de groupe d'un train d'impulsions attosecondes, mais plutôt de séquencer l'arrivée dans le continuum des photoélectrons issus de deux canaux d'ionisation différents, mais éjectés par des photons de même énergie. Les informations collectées concernent donc la phase de photoionisation à deux couleurs incluant en particulier une contribution du retard de Wigner [32].

La technique RABBIT s'avère donc une méthode de choix pour l'étude à la fois des propriétés harmoniques, et des propriétés moléculaires. Il a cependant été montré [165] qu'elle requerrait un soin particulier dans le choix de l'éclairement d'habillage, afin d'éviter d'introduire des erreurs systématiques très importantes. Dans ce chapitre, en modélisant les expériences RABBIT dans l'approximation des champs forts, nous établirons un critère expérimental simple permettant de vérifier que les conditions utilisées sont bien celles du régime RABBIT, évitant ainsi ces erreurs systématiques. Ce critère et l'analyse RABBIT qui l'amène, nous ont guidés pour les expériences décrites au chapitre 3. Par ailleurs, sur la base de cette description, nous proposerons une technique, appelée Speed RABBIT. Moyennant une calibration préalable de l'éclairement du faisceau d'habillage, elle permet de recueillir les informations contenues dans une trace RABBIT par un tir laser unique. Finalement, remarquant que les conditions RABBIT ne sont qu'un cas particulier d'interférences électroniques mettant en jeu deux chemins quantiques, nous étudierons expérimentalement un protocole plus général. Il met en jeu des chemins à plus grand nombre de photons (4 à 6) et permet de mesurer des phases relatives entre chemins quantiques dans une molécule organique, le DABCO. Bien que nous n'en proposons qu'une analyse préliminaire, ce protocole semble parfaitement adapté à l'étude de molécules complexes et par exemple de leurs relaxations ou isomérisations résolues à l'échelle de quelques femtosecondes.

1.2 Mesure de phase par interférométrie quantique

Principe des mesures de phase spectrale par RABBIT

La technique RABBIT permet de mesurer le délai de groupe moyen d'un train d'impulsions attosecondes, échantillonnée sur les pics satellites du spectre de photoélectrons atomique. Elle repose sur la photoionisation à deux couleurs (un photon IR et un photon XUV) d'un gaz atomique. La fi-

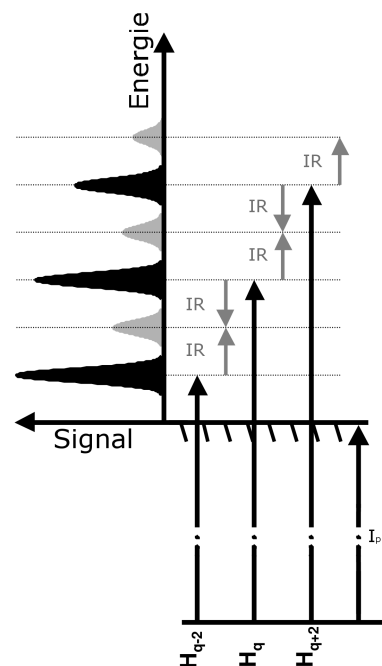


FIGURE 1.1. Illustration de la technique de mesure de phase spectrale RABBIT, qui repose sur les interférences entre deux chemins quantiques de photoionisation à deux couleurs.

figure 1.1 illustre son principe. Un gaz atomique n'ayant qu'un seul canal d'ionisation actif est choisi. Lorsqu'un peigne de fréquences harmoniques produit par GHOE y est focalisé en l'absence de faisceau IR d'habillage, on observe un spectre de photoélectrons présentant des pics harmoniques espacés régulièrement en énergie (en noir sur la figure 1.1). Deux pics harmoniques consécutifs sont séparés en énergie de deux photons IR puisque seules les harmoniques d'ordre impair sont générées pour des impulsions suffisamment longues et un milieu de génération centrosymétrique. Les photoélectrons sont collectés par un champ magnétique, puis effectuent un vol dans une bouteille magnétique jusqu'au détecteur constitué de galettes de microcanaux. Pendant leur vol, les électrons sont dispersés temporellement. Les électrons les plus énergétiques atteignent le détecteur en premier. L'énergie cinétique des photoélectrons E_c est directement proportionnelle à l'énergie de photon :

$$E_c = \frac{1}{2} m_e v^2 = \hbar \nu - I_p \quad (1.1)$$

où m_e est la masse de l'électron au repos, v est la vitesse du photoélectron, \hbar est la constante de Planck, ν est la fréquence du photon et I_p le potentiel d'ionisation de l'unique canal d'ionisation actif. Par conséquent le spectre de photoélectron est une copie électronique de la partie du spectre de photon au-dessus de I_p , si on considère que le dipôle de la transition électronique lié-libre n'introduit pas de distorsion ni en amplitude (section efficace d'absorption constante), ni en phase.

Lorsque le faisceau d'habillage est synchronisé avec les harmoniques, des pics satellites apparaissent entre les pics harmoniques dans le spectre de photoélectrons. Ces pics sont représentés en gris sur la figure 1.1. A condition que l'éclairement du faisceau d'habillage soit suffisamment faible, deux chemins quantiques suffisent à expliquer l'apparition de ces pics satellites [165] : pour peupler un pic satellite à l'énergie $2q\hbar\omega - I_p$, un photoélectron d'énergie $(2q-1)\hbar\omega - I_p$ peut absorber un photon IR en présence du potentiel atomique. Par ailleurs, un photoélectron d'énergie $(2q+1)\hbar\omega - I_p$ peut émettre un photon IR par émission stimulée, en présence du potentiel atomique. Cette façon de présenter la photoionisation à deux couleurs permet de mettre en valeur l'interférence entre les deux chemins quantiques conduisant à un même pic satellite. Comme cela a été démontré par Véniard et al. [177], l'intensité des pics satellites est fortement modulée en fonction du retard entre les impulsions de pompe (l'XUV) et de sonde (l'IR d'habillage). Avant d'entrer dans le détail des équations décrivant le RABBIT, nous présentons maintenant les dispositifs expérimentaux RABBIT utilisés avec le laser LUCA et le laser du groupe de L. DiMauro à Columbus (Ohio).

Dispositifs expérimentaux

Depuis la publication des premières traces RABBIT de Paul et al. [135], de nombreuses variantes du dispositif expérimental ont été développées [56, 105, 114]. Ces différents dispositifs ont cependant des éléments en commun : une ligne à retard de précision attoseconde, un filtrage de l'IR de génération, un élément optique de recombinaison de l'XUV avec le faisceau IR d'habillage et un système de focalisation des impulsions de pompe (XUV) et de sonde (IR d'habillage).

Le dispositif expérimental présenté en figure 1.2 (a) est celui décrit par Mairesse et al. [114] et utilisé à de nombreuses reprises par la suite [20, 60] et notamment dans les articles I et II. Le faisceau d'habillage est isolé du faisceau de génération grâce à un interféromètre de Mach-Zehnder à miroirs troués. La partie annulaire est utilisée pour la GHOE comme cela a été proposé

par Peatross et al. [136]. L'utilisation d'un faisceau annulaire pour la GHOE présente un intérêt majeur : les harmoniques émises sur l'axe optique sont isolées spatialement du faisceau de génération en champ lointain. En effet, les harmoniques étant moins divergentes que l'IR de génération, si le rayon intérieur du faisceau annulaire est suffisamment grand, les harmoniques sont émises à l'intérieur du disque où l'intensité IR est nulle. Par conséquent un iris placé en champ lointain permet de filtrer spatialement l'IR de génération sans distordre la phase spectrale de l'émission harmonique comme le ferait un filtre métallique. Par ailleurs, ce dispositif présente l'avantage d'être basé sur un interféromètre compact n'impliquant que des faisceaux IR. Enfin, il permet en principe de réaliser des mesures de phase harmonique par rapport à l'IR de génération [38]. En effet, avec un dispositif copropageant, le balayage temporel du faisceau d'habillage module l'éclairement total dans le milieu non linéaire, et donc le rendement de GHOE. Au 1^{er} ordre, cette modulation a lieu à la fréquence ω , pulsation fondamentale de l'IR. Cette pulsation du rendement harmonique constitue une référence de phase pour les oscillations des pics satellites observées pendant une trace RABBIT.

Le spectromètre à temps de vol d'électrons est de type bouteille magnétique (TOF-MBES, acronyme pour l'anglais *Time of Flight-Magnetic Bottle Electron Spectrometer*). Un électroaimant à pièces polaires trouées, impose un champ magnétique initial d'environ 1 Tesla, à l'endroit de la photoionisation. Une fois collectés, les électrons sont guidés dans un champ magnétique faible sur une longueur d'1 m. Les gaz de détection utilisés sont l'argon et le néon, pour lesquels un seul canal d'ionisation est actif pour les énergies de photon considérées (moins de 50 eV). Les temps d'arrivée sont discrétisés avec un pas d'une nanoseconde. Ce détecteur autorise in fine, pour les électrons lents, une résolution de 100 meV.

Le dispositif présenté en figure 1.2 (b) est celui couplé au laser du groupe attoseconde du professeur L. DiMauro à Columbus (Ohio). Un laser titane :saphir délivrant des impulsions de 6 mJ au kiloHertz avec des durées de 50 fs à 800 nm est utilisé pour pomper un amplificateur paramétrique optique (OPA), technique introduite par Baumgartner et Byer [12] et largement développée dans le domaine femtoseconde par Baltuška et al. [10]. Le système utilisé est un OPA de haute énergie He-TOPAs, commercialisé par la société *Light Conversion*. La longueur d'onde du signal délivré par ce système varie entre 1,2 et 1,6 μm et celle du complémentaire (idler) varie entre 1,6 et 2,3 μm . Pour toutes ces longueurs d'onde, l'énergie délivrée est suffisante pour générer des harmoniques par GHOE et les caractériser par la technique RABBIT. La durée d'impulsion mesurée est en général de 60 fs. Le dispositif RABBIT est différent de celui utilisé sur le laser LUCA. Les faisceaux de génération et d'habillage sont d'abord séparés par une lame séparatrice. L'IR de génération est ensuite filtré après la GHOE par un filtre métallique fin (200 nm d'épaisseur). Il peut s'agir d'un filtre en aluminium ou en indium suivant la gamme spectrale du spectre harmonique que l'on souhaite caractériser. En effet, la GHOE avec des longueurs d'onde dans le moyen IR permet d'étendre la coupure à des énergies beaucoup plus hautes [138], avec en contre-partie une perte d'efficacité du processus [167]. La coupure s'étend alors facilement au-delà du second seuil d'ionisation du néon. Par conséquent, pour conserver un seul canal d'ionisation actif, il faut obligatoirement filtrer les harmoniques pour éviter d'avoir plusieurs spectres de photoélectrons qui se superposent aux mêmes énergies. Avec un filtre en aluminium (coupure haute à 72 eV), on élimine les ordres harmoniques les plus élevés et on évite d'activer un second canal d'ionisation. Avec un filtre en indium, on élimine au contraire les ordres harmoniques les plus bas et on laisse passer les plus hauts qui ouvrent simultanément deux canaux d'ionisation. Cependant, étant donné que les ordres harmoniques les

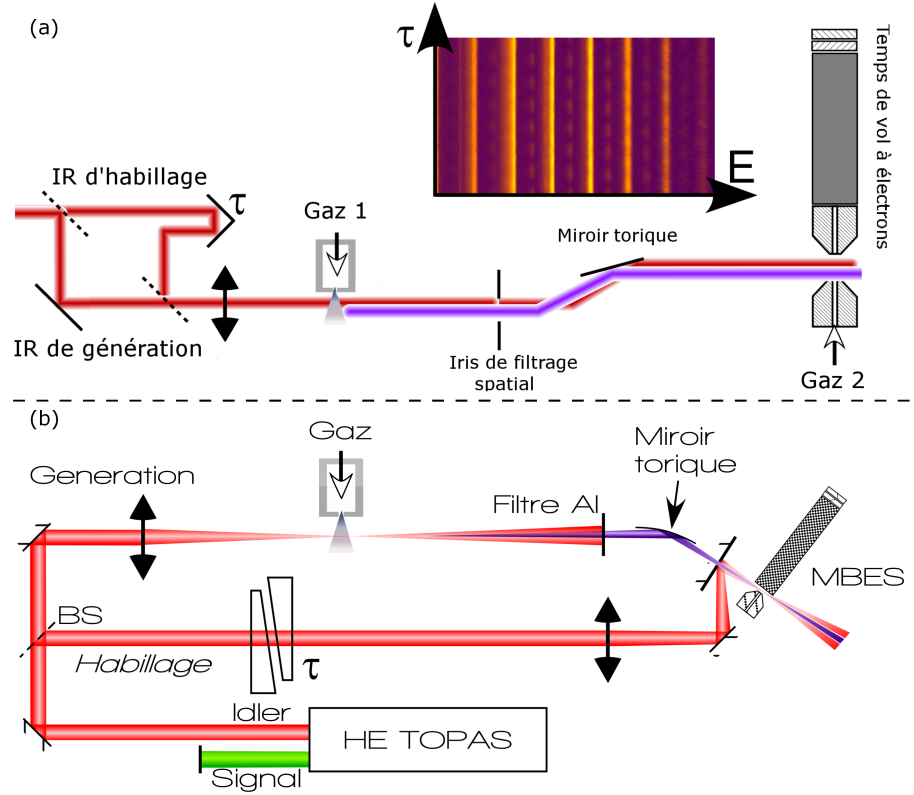


FIGURE 1.2: (a) Schéma du dispositif RABBIT mis en œuvre sur le laser LUCA. En encart une trace RABBIT typique. (b) Schéma du dispositif RABBIT mis en œuvre sur le laser utilisé à Columbus (Ohio) dans l'équipe de L. DiMauro. Le signal et l'idler peuvent être utilisés pour la GHOE et la caractérisation par RABBIT.

plus faibles ont été éliminés, les deux canaux activés ne se superposent pas. Les photoélectrons associés au canal d' I_p le plus petit sont beaucoup plus rapides que ceux associés au canal d' I_p le plus grand et les deux canaux sont donc séparés en temps de vol.

L'IR d'habillage se propage parallèlement au faisceau de génération, sans traverser le milieu non-linéaire. Sa recombinaison avec l'XUV se fait au moyen d'un miroir troué. Leur synchronisation relative est contrôlée par une ligne à retard de précision attoseconde, constituée de deux prismes positionnés tête-bêche. L'un d'entre eux est monté sur une platine de translation de précision attoseconde. La quantité de verre insérée dans le faisceau d'habillage contrôle son retard par rapport à l'XUV. L'apex très fermé du prisme permet de multiplier l'effet de la platine de translation nanométrique et d'accroître la résolution de la ligne à retard. Le second prisme sert à compenser la dispersion spatiale introduite par le premier. Une dernière différence par rapport au dispositif expérimental RABBIT utilisé avec le laser LUCA concerne la zone de collection des photoélectrons. Au lieu d'un électroaimant, le temps de vol à électrons, qui mesure également 1 m de long, est équipé d'un aimant permanent à tête conique, faisant régner un champ de 0,5 Tesla à son voisinage. Les électrons sont collectés dans un tube de temps de vol placé face à cet aimant.

1.3 Modélisation des interférences quantiques

Comme nous l'avons vu précédemment, la technique RABBIT repose sur la mesure des modulations de l'intensité des pics satellites en fonction du retard entre les impulsions de pompe, c'est-à-dire les harmoniques, et l'impulsion de sonde, à savoir l'impulsion IR d'habillage. Dans cette section, nous allons modéliser ces oscillations dans les approximations de champ fort et d'enveloppe lentement variable en reprenant en partie l'article III.

1.3.1 Équation de Schrödinger

Pour modéliser la photoionisation à deux couleurs d'une cible gazeuse de potentiel d'ionisation I_p sur laquelle repose le RABBIT, il faut résoudre l'équation de Schrödinger tridimensionnelle suivante pour un atome hydrogénoïde :

$$i\partial_t \Psi(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} + \vec{r} \cdot \vec{E}(t) \right] \Psi(\vec{r}) \quad (1.2)$$

qui correspond au couplage entre un électron et un champ électromagnétique classique $\vec{E}(t)$ dans l'approximation dipolaire et en jauge longueur [81]. \vec{r} est le vecteur de coordonnées spatiales (x,y,z), ∇ est l'opérateur de dérivée correspondant au système de coordonnées choisies, ∂_t est l'opérateur de dérivée temporelle et Ψ est la fonction d'ondes électronique. Le champ électrique $\vec{E}(t)$ inclut deux composantes : le champ harmonique de pompe $\vec{E}_{xuv}(t-\tau)$ et le champ IR d'habillage $\vec{E}_{IR}(t) = -\frac{\partial \vec{A}(t)}{\partial t} = E_0(t) \sin(\omega t) \vec{e}$, où $E_0(t, z)$ est l'enveloppe de l'impulsion de sonde de pulsation ω , de polarisation linéaire \vec{e} et de potentiel pondérateur associé $\vec{A}(t)$. τ est le retard variable entre la pompe et la sonde

1.3.2 Approximation des champs forts

Cette équation est résolue dans l'approximation des champs forts [76], c'est-à-dire que le potentiel Coulombien est négligé. Cette hypothèse est très forte car l'intensité du champ IR d'habillage est très faible dans le cas des expériences RABBIT. Cependant elle est justifiée dans le cas d'un continuum plat par le fait que l'IR d'habillage n'induit que des transitions continuum-continuum [121]. L'équation 1.2 peut alors être résolue en ondes planes en décomposant la fonction d'onde électronique comme suit :

$$|\Psi\rangle = |0\rangle \exp(i\vec{p}t) + \int d^3p a(\vec{p}, t) |\vec{p}\rangle \quad (1.3)$$

où $|0\rangle$ désigne l'état fondamental de l'électron, à la distance énergétique I_p , le potentiel d'ionisation, $|\vec{p}\rangle = \exp(i\vec{p} \cdot \vec{r})$ est l'onde plane de moment cinétique électronique \vec{p} . $a(\vec{p}, \tau)$ correspond à l'amplitude de probabilité d'émission d'un électron de moment cinétique \vec{p} , noté également \vec{p}_f pour moment cinétique final, en présence d'un champ harmonique $\vec{E}_{xuv}(t-\tau)$ et d'un champ d'habillage $\vec{E}_{IR}(t) = -\frac{\partial \vec{A}(t)}{\partial t}$. A partir de maintenant, pour écrire les équations, on utilise le système international à la place du système des unités atomiques. Dans l'approximation des champs forts, son expression est donnée par [140] :

$$a(\vec{p}_f, \tau) = -i \int_{-\infty}^{\infty} dt \vec{d}(\vec{p}_f + e\vec{A}(t)) \cdot \vec{E}_{xuv}(t-\tau) e^{i/\hbar (I_p + \frac{p_f^2}{2m})t} e^{i\phi_{IR}(\vec{p}_f, t)}. \quad (1.4)$$

$\vec{d}(\vec{p})$ est le moment dipolaire de transition entre l'état fondamental et l'état final du continuum de moment \vec{p} et

$$\phi_{IR}(\vec{p}_f, t) = -\frac{1}{2m\hbar} \int_t^{\infty} dt' (2e\vec{p}_f \cdot \vec{A}(t') + e^2 \vec{A}(t')^2). \quad (1.5)$$

L'interprétation classique de cette expression analytique découpe la photoionisation à deux couleurs en deux étapes :

- le champ harmonique XUV libère un photoélectron dans le continuum de la cible gazeuse à l'instant t ,
- le photoélectron oscille dans le champ IR d'habillage entre t et $+\infty$, période pendant laquelle il accumule une phase due à l'action [140] :

$$S(\vec{p}_f, t) = \left(I_p + \frac{p_f^2}{2m} \right) t + \hbar \times \phi_{IR}(\vec{p}_f, t). \quad (1.6)$$

1.3.3 Approximation d'enveloppe lentement variable

L'approximation d'enveloppe lentement variable consiste à considérer que les variations temporelles de l'enveloppe du champ IR de sonde sont négligeables à l'échelle du cycle optique $\frac{\partial E_0}{\partial t} \ll E_0 \omega$. Le potentiel vecteur peut alors s'écrire :

$$\vec{A}(t) \simeq \frac{E_0(t)}{\omega} \cos(\omega t) \vec{e}. \quad (1.7)$$

et l'expression analytique de $\phi_{IR}(\vec{p}_f, t)$ peut se simplifier en :

$$\phi_{IR}(\vec{p}_f, t) \simeq \frac{e}{m\hbar} (\vec{p}_f \cdot \vec{e}) \frac{E_0(t)}{\omega^2} \sin(\omega t) - \frac{1}{\hbar} \int_t^\infty dt' U_p(t') + \frac{1}{2\hbar\omega} U_p(t) \sin(2\omega t). \quad (1.8)$$

Les détails de ce calcul sont donnés dans l'article III. U_p est le potentiel pondéromoteur de l'électron plongé dans le champ IR d'habillage : $U_p(t) = \frac{e^2 E_0(t)^2}{4m\omega^2}$, défini comme l'énergie cinétique moyenne d'un électron de charge $-e$ et de masse au repos m , oscillant dans un champ électrique d'enveloppe $E_0(t)$ et de pulsation ω .

1.3.4 Développement de Fourier-Bessel

L'expression analytique de $a(\vec{p}_f, \tau)$ peut être développée suivant différentes méthodes. On peut par exemple calculer l'intégrale de l'équation 1.4 dans l'approximation semi-classique de la phase stationnaire [81]. Ce n'est pas le choix retenu ici où un développement de Fourier-Bessel est préféré. En introduisant les fonctions de Bessel généralisées $J_n^{(p,q)}(u, v)$, le développement de Fourier-Bessel permet d'écrire [83] :

$$e^{u \sin(pt) + v \sin(qt)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n^{(p,q)}(u, v) e^{int}. \quad (1.9)$$

En utilisant le système de paramètres suivant :

$$\begin{cases} p = 1 \\ q = 2 \\ u(t, \vec{p}_f) = \frac{e}{m\hbar} \frac{E_0(t)}{\omega^2} (\vec{p}_f \cdot \vec{e}) = 2\sqrt{2} \sqrt{\frac{U_p(t)}{\hbar\omega}} \sqrt{\frac{E}{\hbar\omega}} \\ v(t) = \frac{1}{2\hbar\omega} U_p(t) \end{cases} \quad (1.10)$$

où $E = \frac{p_f^2}{2m}$ est l'énergie cinétique finale du photoélectron. La seconde expression de u est obtenue en considérant que l'électron est émis à une vitesse initiale dans la direction du champ d'habillage. Il apparaît clairement que l'équation 1.4 peut être calculée en remplaçant $e^{i\phi_{IR}(\vec{p}_f, t)}$ par son développement de Fourier Bessel, ce qui donne :

$$a(\sqrt{2mE}, \tau) = \sum_n a^n(\sqrt{2mE}, \tau) \quad (1.11)$$

où les coefficients a^n sont définis par :

$$a^n(\sqrt{2mE}, \tau) \simeq -i \int_{-\infty}^{\infty} dt J_n^{(1,2)}(u(t, \sqrt{2mE}), v(t)) \times \vec{d}(\sqrt{2mE}) \cdot \vec{E}_{xuv}(t - \tau) e^{i\left[\frac{(I_p + E)}{\hbar}t + \phi_p(t) + n\omega t\right]} \quad (1.12)$$

expression dans laquelle la phase pondéromotrice $\phi_p(t)$ a été introduite :

$$\phi_p(t) = -\frac{1}{\hbar} \int_t^{\infty} dt' U_p(t'), \quad (1.13)$$

$\vec{E}_{xuv}(t - \tau)$ est un peigne de fréquences harmoniques impaires, toutes polarisées linéairement suivant une direction commune. En négligeant leurs enveloppes spectrales (et donc leurs durées femtosecondes), on l'écrit :

$$E_{xuv}(t) = \sum_q A_{2q+1} e^{i[(2q+1)\omega t + \Psi_{2q+1}]} \vec{e}. \quad (1.14)$$

En linéarisant la phase pondéromotrice $\phi_p(t + \tau) \simeq \phi_p^0(\tau) + U_p(\tau)/\hbar \times t$ et en utilisant l'expression 1.14, l'équation 1.12 devient alors une transformée de Fourier usuelle du temps. On obtient, en considérant que u et v sont constants :

$$a^n(\sqrt{2mE}, \tau) = \vec{d}(\sqrt{2mE}) \cdot \vec{e} \times \sum_q b_{n,q}(u, v, \tau) \delta((2q+1+n)\hbar\omega + I_p + E + U_p(\tau)) \quad (1.15)$$

où

$$b_{n,q}(u, v, \tau) = -i J_n^{(1,2)}(u, v) A_{2q+1} e^{-i[(2q+1)\omega\tau + \Psi_{2q+1} + \phi_p^0(\tau)]}. \quad (1.16)$$

Cette équation indique que le spectre de photoélectrons est décalé d'une quantité égale à l'énergie pondéromotrice par rapport à un spectre de photoionisation sans IR d'habillage. On considèrera par la suite une énergie pondéromotrice indépendante du retard pompe sonde et on l'intégrera à I_p .

1.3.5 Densité de probabilité de photoionisation à deux couleurs

Le spectre de photoélectrons est donné par la densité de probabilité de photoionisation à deux couleurs, à partir de la somme 1.15 normalisée :

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{P}(E, \tau)}{|\vec{d}(\sqrt{2mE}) \cdot \vec{e}|^2} &= \frac{a(\sqrt{2mE}, \tau) \cdot a(\sqrt{2mE}, \tau)^*}{|\vec{d}(\sqrt{2mE}) \cdot \vec{e}|^2} \\ &= \sum_{n,m,q,r} b_{n,q}(u, v, \tau) \delta((2q+1+n)\hbar\omega + I_p + E) \times \\ &\quad b_{m,r}^*(u, v, \tau) \delta((2r+1+m)\hbar\omega + I_p + E). \end{aligned} \quad (1.17)$$

En raison de la parité des harmoniques, seuls les termes en $b_{n,q}(u, v, \tau) b_{n,q}^*(u, v, \tau)$ et ceux en $b_{n,q}(u, v, \tau) b_{n+2l, q-l}^*(u, v, \tau)$ contribuent à $\mathcal{P}(E, \tau)$. En effet pour les autres couples (n, m) , les distributions de Dirac fonction de l'énergie de photoélectron ont un produit nul.

Comme nous le verrons au paragraphe suivant, dans le modèle d'approximation du champ fort, cette densité de probabilité présente des termes indépendants du retard pompe-sonde τ et d'autres termes oscillants à des fréquences paires, multiples entiers de 2ω . La valeur de $u(t, \vec{p}_f)$ gouverne l'amplitude de ces oscillations. Un critère généralement admis et cité par Maquet et Taïeb [121], donne $J_n^2(u)$ négligeable dès que $|u| \geq n$. Dans le régime RABBIT seules les oscillations à 2ω sont recherchées, les oscillations d'ordre supérieur

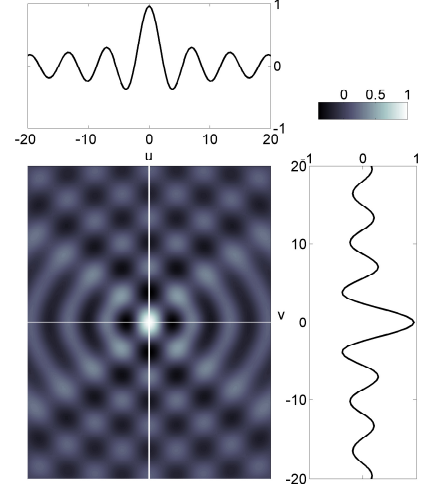


FIGURE 1.3. Carte représentant la fonction $J_0^{1,2}(u, v)$

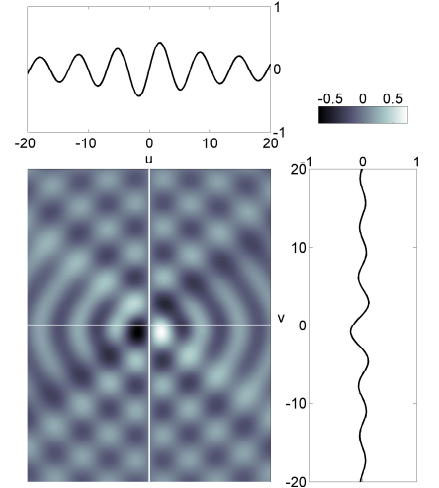


FIGURE 1.4. Carte représentant la fonction $J_1^{1,2}(u, v)$

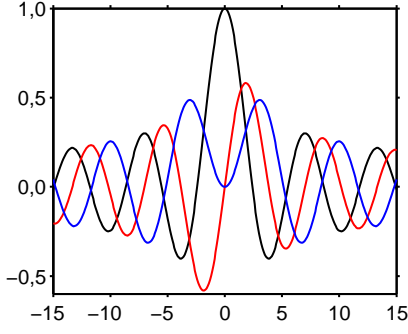


FIGURE 1.5. Représentation des trois premières fonctions de Bessel : J_0 en noir, J_1 en rouge et J_2 en bleu.

devant pouvoir être négligées, pour que l'analyse reste simple. Il faudra donc $|u| \ll 1$. La valeur de $|u|$ qui dépend notamment de U_p , est difficile à évaluer expérimentalement. La seule détermination de l'éclairement du faisceau d'habillage requiert des mesures de profil, durée et énergie, dans la zone active du spectromètre à électrons. Pour s'affranchir de cette difficulté et trouver un critère expérimental simple indiquant que le régime est bien de type RABBIT, nous écrirons au paragraphe suivant, l'expression analytique brute de la densité de probabilité de photoionisation pour un pic harmonique, puis pour un pic satellite. La comparaison des amplitudes d'oscillations à 2ω et 4ω nous donnera le critère recherché.

Expressions analytiques complètes

Pour un pic harmonique d'énergie $E=(2q+1)\hbar\omega-I_p$, la densité de probabilité d'ionisation est donnée par (équations 1.16 et 1.17) :

$$\frac{\mathcal{P}(2q+1, \tau)}{\left| \tilde{d}(\sqrt{2m((2q+1)\hbar\omega - I_p)}) \cdot \tilde{e} \right|^2} = \sum_i J_{2i}^{(1,2)}(u, v)^2 |A_{2q+1+2i}|^2 + 2 \times \sum_{i>0} \sum_j \left[J_{2j}^{(1,2)}(u, v) J_{2j-2i}^{(1,2)}(u, v) |A_{2q+1+2j}| |A_{2q+1+2j-2i}| \times \cos(2i\omega\tau - \Psi_{2q+1+2j} + \Psi_{2q+1+2j-2i}) \right]. \quad (1.18)$$

L'expression 1.18 montre que toutes les harmoniques du spectre peuvent contribuer à l'intensité de chaque pic harmonique aussi bien à travers la composante continue, décrite par la *somme simple*, que pour les oscillations avec le retard τ , décrites par la *somme double*. Si l'éclairement d'habillage est suffisamment intense, les pics harmoniques peuvent osciller à toutes les pulsations multiple entier de 2ω .

Pour un pic satellite d'énergie $E=2q\hbar\omega-I_p$, la densité de probabilité d'ionisation est donnée par :

$$\frac{\mathcal{P}(2q, \tau)}{\left| \tilde{d}(\sqrt{2m(2q\hbar\omega - I_p)}) \cdot \tilde{e} \right|^2} = \sum_i J_{2i+1}^{(1,2)}(u, v)^2 |A_{2q+1+2i}|^2 + 2 \times \sum_{i>0} \sum_j \left[J_{2j+2i+1}^{(1,2)}(u, v) J_{2j-2i+1}^{(1,2)}(u, v) |A_{2q+1+2j+2i}| |A_{2q+1+2j-2i}| \times \cos(4i\omega\tau - \Psi_{2q+1+2j+2i} + \Psi_{2q+1+2j-2i}) \right] + 2 \times \sum_{i\geq 0} \sum_j \left[J_{2j+2i+1}^{(1,2)}(u, v) J_{2j-2i-1}^{(1,2)}(u, v) |A_{2q+1+2j+2i}| |A_{2q-1+2j-2i}| \times \cos((4i+2)\omega\tau - \Psi_{2q+1+2j+2i} + \Psi_{2q-1+2j-2i}) \right]. \quad (1.19)$$

Là encore, toutes les harmoniques du spectre sont potentiellement impliquées dans l'expression de chaque pic satellite. La *somme simple* de l'équation 1.19 rassemble les contributions à la composante continue des pics satellites. La première *somme double* donne les contributions aux oscillations des pics satellites aux pulsations multiple entier pair de 2ω , tandis que la seconde *somme double* concerne les pulsations multiple entier impair de 2ω .

Critères pour le régime RABBIT

A partir de la phase des oscillations à 2ω des pics satellites en fonction du retard pompe-sonde, la technique RABBIT permet de mesurer la phase d'un spectre de GHOE, moyennée sur les wagons du train d'impulsions attosecondes associé à ce spectre. Pour s'en convaincre, considérons le terme

obtenu pour $i=0$ dans la seconde *somme double* de l'équation 1.19. Ce terme regroupe toutes les contributions possibles aux oscillations à 2ω du pic satellite d'énergie $2q\hbar\omega - I_p$.

Parmi ces contributions, le terme dominant lorsque $|u| \ll 1$, est obtenu pour $j=0$. La phase des oscillations à 2ω des pics satellites associée à ce couple d'indices ($i=0, j=0$), est la différence de phase entre deux harmoniques successives. Pour que seul ce terme contribue aux oscillations à 2ω et qu'on soit ainsi certain de mesurer la différence de phase entre deux ordres harmoniques successifs en analysant l'oscillation à 2ω des pics satellites, il faut s'assurer expérimentalement que les termes obtenus pour $|j| \geq 1$ sont négligeables devant celui obtenu pour $j=0$. Par exemple, le terme associé au couple d'indices ($i=0, j=1$) doit être négligeable. Son amplitude est de l'ordre de $J_3 J_1$. Dans la première *somme double* de l'équation 1.19, on retrouve des oscillations du même ordre de grandeur pour les termes associés aux couples d'indices ($i=1, j=0$) et ($i=1, j=-1$). Il s'agit du terme dominant les oscillations à 4ω des pics satellites, lorsque $|u| \ll 1$. On voit ainsi apparaître un critère expérimental permettant de s'assurer qu'on est bien en régime RABBIT : si les oscillations à 4ω des pics satellites ne sont pas observées, on est sûrement en régime RABBIT avec $|u| \ll 1$. Plus précisément, pour des électrons d'énergie cinétique finale E , suffisamment grande devant le potentiel pondéromoteur, les oscillations à 2ω des pics satellites, données par l'équation 1.19, sont dominées par le terme d'amplitude $2J_1 J_{-1} |A_{2q+1}| |A_{2q-1}|$ et les oscillations à 4ω par le terme d'amplitude $2J_3 J_{-1} |A_{2q+3} A_{2q-1} e^{i(\Psi_{2q+3} - \Psi_{2q-1})} + A_{2q+1} A_{2q-3} e^{i(\Psi_{2q+1} - \Psi_{2q-3})}|$. De la même façon, les oscillations à 2ω des pics harmoniques, données par l'équation 1.18, sont dominées par le terme d'amplitude $2J_0 J_2 |A_{2q+3} e^{i(\Psi_{2q+3} - \Psi_{2q+1})} + A_{2q-1} e^{i(\Psi_{2q+1} - \Psi_{2q-1})}|$ et les oscillations à 4ω par le module de la somme des termes $2J_0 J_4 |A_{2q+5} e^{i(\Psi_{2q+5} - \Psi_{2q+1})} + A_{2q-3} e^{i(\Psi_{2q-3} - \Psi_{2q+1})}|$ et $2J_2 J_{-2} |A_{2q-1} A_{2q+3} e^{i(\Psi_{2q+3} - \Psi_{2q-1})}|$. Par conséquent, un critère expérimental permettant de s'assurer que la phase des oscillations à 2ω est bien associée avec le temps de groupe des harmoniques, est de s'assurer que les pics satellites et harmoniques n'oscillent pas à 4ω . En encadrant les intensités harmoniques, ce critère expérimental se traduit finalement par $2J_0 J_4 + J_2 J_{-2} \ll 2J_0 J_2$ pour les pics harmoniques et par $2J_3 \ll J_1$ pour les pics satellites.

La figure 1.6 montre les ratios $\frac{2J_0 J_4 + J_2 J_{-2}}{2J_0 J_2}$ et $\frac{2J_3}{J_1}$ délimitant les zones de validité du critère RABBIT, déterminées respectivement à partir des oscillations des pics harmoniques et des pics satellites. Pour $u(t, z, \vec{p}_f) \leq 0,42\pi$, le critère sur les pics satellites est légèrement plus fort. Au-dessus de cette valeur, c'est le critère sur les pics harmoniques qui devient plus fort.

Dans les conditions expérimentales du RABBIT, l'éclairement d'habillage est typiquement de 10^{11}W.cm^{-2} à 800 nm. L'énergie pondéromotrice associée vaut alors $U_p = 6 \text{ meV}$, soit en unité de photon $2v = 4.10^{-3} \ll 1$. Par ailleurs pour les photoélectrons considérés, par exemple d'énergie finale $E_f = 10 \text{ eV}$, $u \approx 0,4$ pour le même éclairement d'habillage, ce qui est faible par rapport aux variations des fonctions de Bessel $J_0^{1,2}(u, v)$ et $J_1^{1,2}(u, v)$ représentées en figures 1.3 et 1.4. A titre indicatif, pour un spectre de photoélectrons couvrant les ordres H_{15} à H_{31} du 800 nm, si $U_p = 6 \text{ meV}$, alors quelque soit le pic du spectre de photoélectron considéré $\frac{2J_0 J_4 + J_2 J_{-2}}{2J_0 J_2} < \frac{1}{4}$ et $\frac{2J_3}{J_1} < \frac{1}{4}$ et on est bien dans le régime RABBIT.

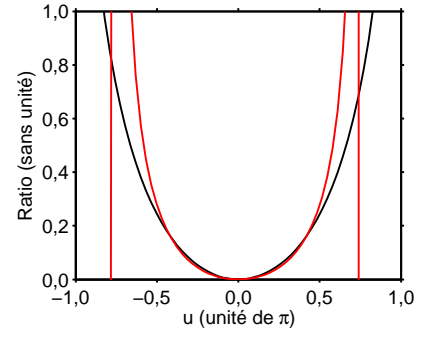


FIGURE 1.6. La courbe rouge représente le rapport $\frac{2J_0 J_4 + J_2 J_{-2}}{2J_0 J_2}$ et la courbe noire le rapport $\frac{2J_3}{J_1}$. En régime RABBIT, ces deux rapports sont petits devant 1.

Spectre de photoélectrons en régime RABBIT

En régime RABBIT et en assimilant la probabilité de photoionisation à l'intensité du spectre de photoélectrons, l'équation 1.18 devient donc :

$$I_{\text{harm.}}(2q+1, \tau) = \left| \vec{d}(\sqrt{2m((2q+1)\hbar\omega - I_p)}) \cdot \vec{e}_{xuv} \right|^2 \left[\left| J_0^{(1,2)}(u, v) \right|^2 \times |A_{2q+1}|^2 + \right. \\ \left. 2 \left| J_0^{(1,2)}(u, v) \right| \left| J_{-2}^{(1,2)}(u, v) \right| |A_{2q+1}| |A_{2q-1}| \cos(2\omega\tau - \Psi_{2q+1} + \Psi_{2q-1}) + \right. \\ \left. 2 \left| J_0^{(1,2)}(u, v) \right| \left| J_2^{(1,2)}(u, v) \right| |A_{2q+1}| |A_{2q+3}| \cos(2\omega\tau - \Psi_{2q+3} + \Psi_{2q+1}) \right] \quad (1.20)$$

où ne sont pris en compte que les termes dominants des composantes continues et oscillant à 2ω . La même restriction appliquée à l'équation 1.19 donne pour les pics satellites :

$$I_{\text{sat.}}(2q, \tau) = \left| \vec{d}(\sqrt{2m(2q\hbar\omega - I_p)}) \cdot \vec{e} \right|^2 \left| J_1^{(1,2)}(u, v) \right|^2 \times \\ \left(|A_{2q+1}|^2 + |A_{2q-1}|^2 - 2 |A_{2q+1}| |A_{2q-1}| \times \cos(2\omega\tau - \Psi_{2q+1} + \Psi_{2q-1}) \right). \quad (1.21)$$

La quantité d'intérêt dans une trace RABBIT est la différence de phase $\Psi_{2q+1} - \Psi_{2q-1}$, qui est le développement à l'ordre 1 en énergie, du temps de groupe de l'émission XUV évalué en $2q\hbar\omega$. Ce temps de groupe correspond au temps d'émission harmonique dans le modèle à trois étapes :

$$\tau_g(2q) = \left. \frac{\partial \Psi}{\partial \omega} \right|_{2q} \simeq \frac{\Psi_{2q+1} - \Psi_{2q-1}}{2\omega} \quad (1.22)$$

L'équation 1.21 indique que les pics satellites sont peuplés par déplétion des pics harmoniques, tandis que l'équation 1.20 révèle que les pics harmoniques s'échangent des photons IR deux par deux. Par conséquent, les oscillations à 2ω d'un pic satellite sont presque en opposition de phase avec celles des deux pics harmoniques qui l'encadrent.

Il est important de noter que le modèle décrit ici ne permet pas d'accéder à l'expression analytique de la phase accumulée par l'électron pendant le processus de photoionisation due au potentiel coulombien du gaz ionisé. En effet, dans l'approximation des champs forts, toute influence de ce potentiel a été négligée. Pour la technique RABBIT, cette phase n'a en général que très peu d'influence dans la gamme spectrale explorée par les harmoniques d'un laser titane :saphir car elle ne varie que très peu avec l'énergie pour les gaz nobles dans la gamme de 20 à 100 eV. Cependant, dans certains systèmes et au voisinage d'une résonance, cette phase peut connaître des distortions. C'est par exemple le cas dans l'hélium, comme cela a été mesuré par RABBIT par Chirla [26]. Dans certains cas, il est possible d'étudier ces distortions en comparant les oscillations des pics satellites issus de deux canaux d'ionisation différents, mais correspondant aux mêmes photons XUV. C'est l'objet d'étude du *RABBIT moléculaire* [22, 58] qui permet de mesurer des retards à l'ionisation ou temps de Wigner [55, 82, 152, 166].

1.4 RABITT mono-coup

Les expériences décrites dans les articles I et II, ainsi qu'au chapitre 3, reposent sur des balayages de τ pour acquérir des traces RABBIT et déterminer la phase relative des harmoniques successives. Ces balayages sont laborieux quand de multiples paramètres doivent être explorés (par exemple l'alignement moléculaire et l'intensité de génération). Nous nous sommes donc demandé s'il serait possible d'utiliser l'équation 1.21 sans balayage. Comme

nous le verrons, cette démarche c'est avérée infructueuse pour l'instant, mais, moyennant des calibrations plus fines des appareils de mesure, pourrait être une méthode de choix à l'avenir.

1.4.1 Principe de la méthode

Les équations 1.20 et 1.21 font apparaître une relation linéaire entre le vecteur $I_{el.}$ rassemblant les grandeurs liées aux photoélectrons que sont $I_{harm.}(2q+1, \tau)$ et $I_{sat.}(2q, \tau)$ et le vecteur $I_{ph.}$ rassemblant celles liées aux photons telles que $|A_{2q+1}|^2$ et $|A_{2q+1}| |A_{2q-1}| \times \cos(2\omega\tau - \Psi_{2q+1} + \Psi_{2q-1})$. Il est donc possible d'écrire une relation matricielle liant l'original optique et sa copie électronique $I_{el.} = M \cdot I_{ph.}$. Pour un spectre optique présentant N ordres harmoniques au-dessus du seuil d'ionisation du gaz photoionisé, le vecteur $I_{el.}$ comporte $2N$ éléments, lorsque le premier pic du spectre de photoélectrons est un pic satellite et $2N-1$ éléments, lorsqu'il s'agit d'un pic harmonique². Par la suite, le cas étudié correspond à un premier pic harmonique.

Les vecteurs $I_{el.}$ et $I_{ph.}$ comportent donc chacun $2N-1$ éléments. M est une matrice carrée de dimensions $(2N-1) \times (2N-1)$. A partir des équations 1.20 et 1.21, la relation matricielle s'écrit explicitement :

$$\begin{pmatrix} \frac{I_{2N-1}}{|\vec{d} \cdot \vec{e}|^2} \\ \vdots \\ \frac{I_{2q+1}}{|\vec{d} \cdot \vec{e}|^2} \\ \frac{I_{2q}}{|\vec{d} \cdot \vec{e}|^2} \\ \vdots \\ \frac{I_1}{|\vec{d} \cdot \vec{e}|^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_N & \cdot & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \alpha_q & \beta_q & \alpha_q & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & \cdot & 0 & \gamma_q & -2\gamma_q & \gamma_q & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & \beta_1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} |A_{2N-1}|^2 \\ \vdots \\ |A_{2q+3}A_{2q+1}| \cos(\phi_{2q+2}) \\ |A_{2q+1}|^2 \\ |A_{2q+1}A_{2q-1}| \cos(\phi_{2q}) \\ |A_{2q-1}|^2 \\ \vdots \\ |A_1|^2 \end{pmatrix} \quad (1.23)$$

où I_{2q+1} est l'intensité du pic harmonique de photoélectrons d'énergie finale $(2q+1+2q_0)\hbar\omega - I_p$.

$$\begin{cases} \alpha_q = 2J_0^{(1,2)}(u,0)J_2^{(1,2)}(u,0) \simeq \frac{u^2}{8}, \\ \beta_q = J_0^{(1,2)}(u,0)^2 \simeq 1 - \frac{u^2}{4}, \text{ avec} \\ u = \frac{\sqrt{8U_p((2q+1+2q_0)\hbar\omega - I_p)}}{\hbar\omega}. \end{cases} \quad (1.24)$$

I_{2q} est l'intensité du pic satellite de photoélectrons d'énergie finale $(2q+2q_0)\hbar\omega - I_p$.

$$\begin{cases} \gamma_q = J_1^{(1,2)}(u,0)^2 \simeq \frac{u}{2}, \text{ avec} \\ u = \frac{\sqrt{8U_p((2q+2q_0)\hbar\omega - I_p)}}{\hbar\omega}. \end{cases} \quad (1.25)$$

Enfin, $\phi_{2q} = 2\omega\tau - \Psi_{2q+1} + \Psi_{2q-1}$. Les arguments de \vec{d} ont été omis.

La matrice M est tridiagonale et inversible. Pour chaque valeur du retard pompe-sonde, l'équation 1.23 permet donc de retrouver le spectre de photon $|A_{2q+1}|^2$ ainsi que le délai de groupe moyen du train d'impulsions attose-

2. En théorie, la déplétion du $N^{\text{ième}}$ pic harmonique, correspondant aux photoélectrons les plus rapides, doit donner naissance à un pic satellite de photoélectrons encore plus rapides qui n'oscillent pas avec le retard pompe-sonde. Expérimentalement, l'existence d'un tel pic est difficile à observer en raison de la faiblesse du signal dans cette zone du spectre. Par conséquent, ce pic satellite n'est pas pris en compte dans la suite de ce chapitre. Par ailleurs, la modélisation du premier pic est différente du modèle présenté ici dans le cas où il s'agit d'un pic satellite puisque son peuplement résulte en partie de la déplétion des électrons excités situés juste en dessous de la barrière.

condes $\frac{\Psi_{2q+1} - \Psi_{2q-1}}{2\omega_0}$. A condition de connaître la valeur expérimentale de l'énergie pondéromotrice, il est alors possible de connaître l'amplitude et le délai de groupe moyen avec un seul tir laser, c'est-à-dire avec un seul spectre de photoélectrons. Ceci constitue un avantage certain pour accélérer les mesures de phase par la technique RABBIT lorsqu'un paramètre d'excitation (éclairage de génération, distribution angulaire des molécules,...) doit être varié. Ainsi avec le RABBIT mono-coup, une trace RABBIT *classique* permet tout d'abord de déterminer les valeurs des fonctions de Bessel dans les conditions expérimentales. Une seconde trace effectuée pour un délai pompe-sonde fixe, mais pour laquelle le paramètre d'excitation est cette fois variée, permet d'acquérir en un balayage les informations nécessitant auparavant M traces RABBIT *classiques*.

1.4.2 Protocole

La première étape consiste à déterminer la valeur de l'énergie pondéromotrice utilisée expérimentalement qui intervient dans l'argument de toutes les fonctions de Bessel généralisées impliquées dans l'expression analytique des pics de photoélectrons. Pour se faire, deux grandeurs sont introduites. D'une part, $I_0^{harm.}(2q+1)$ qui est la composante continue de $I_{harm.}(2q+1, \tau)$ (équation 1.20). D'autre part, $I_1^{sat.}(2q)$ qui est la composante oscillant à 2ω de $I_{sat.}(2q, \tau)$ (équation 1.21). Ces deux grandeurs sont normalisées par la section efficace de photoionisation, ce qui permet d'écrire :

$$I_0^{harm.}(2q+1) = J_0 \left(\frac{\sqrt{8U_p((2q+1+2q_0)\hbar\omega - I_p)}}{\hbar\omega} \right)^2 \times |A_{2q+1}|^2 \quad (1.26)$$

et

$$I_1^{sat.}(2q) = 2J_1 \left(\frac{\sqrt{8U_p((2q+2q_0)\hbar\omega - I_p)}}{\hbar\omega} \right)^2 \times |A_{2q+1}| |A_{2q-1}|. \quad (1.27)$$

A partir de ces deux termes, il est possible d'établir une relation n'impliquant que l'énergie pondéromotrice U_p et des grandeurs expérimentales :

$$\begin{aligned} \frac{I_1^{sat.}(2q+2)}{I_1^{sat.}(2q)} &= \frac{J_1 \left(\frac{\sqrt{8U_p((2q+2+2q_0)\hbar\omega - I_p)}}{\hbar\omega} \right)^2}{J_1 \left(\frac{\sqrt{8U_p((2q+2q_0)\hbar\omega - I_p)}}{\hbar\omega} \right)^2} \times \\ &\quad \frac{J_0 \left(\frac{\sqrt{8U_p((2q-1+2q_0)\hbar\omega - I_p)}}{\hbar\omega} \right)}{J_0 \left(\frac{\sqrt{8U_p((2q+3+2q_0)\hbar\omega - I_p)}}{\hbar\omega} \right)} \sqrt{\frac{I_0^{harm.}(2q+3)}{I_0^{harm.}(2q-1)}} \end{aligned} \quad (1.28)$$

Cette formule permet de déterminer la valeur expérimentale de l'énergie pondéromotrice en comparant $\frac{I_1^{sat.}(2q+2)}{I_1^{sat.}(2q)} \sqrt{\frac{I_0^{harm.}(2q-1)}{I_0^{harm.}(2q+3)}}$ avec

$$\frac{J_1 \left(\frac{\sqrt{8U_p((2q+2+2q_0)\hbar\omega - I_p)}}{\hbar\omega} \right)^2}{J_1 \left(\frac{\sqrt{8U_p((2q+2q_0)\hbar\omega - I_p)}}{\hbar\omega} \right)^2} \times \frac{J_0 \left(\frac{\sqrt{8U_p((2q-1+2q_0)\hbar\omega - I_p)}}{\hbar\omega} \right)}{J_0 \left(\frac{\sqrt{8U_p((2q+3+2q_0)\hbar\omega - I_p)}}{\hbar\omega} \right)}. \quad \text{On détermine ainsi}$$

une valeur de U_p qui sert au calcul de la matrice M et de son inverse. Avec l'inverse de M , il est possible d'associer une vitesse de groupe à n'importe quel spectre de photoélectrons, sans avoir recours à un balayage complet.

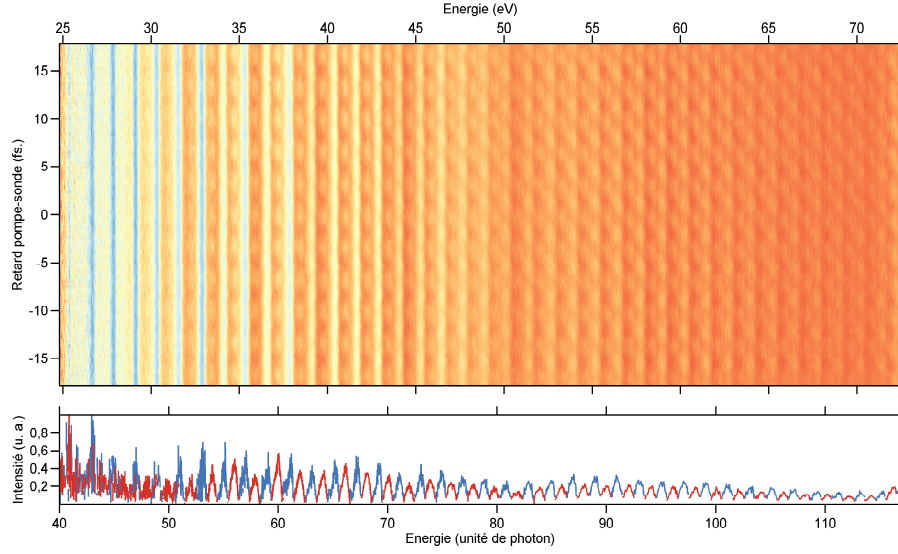


FIGURE 1.9: En haut : trace RABBIT de l'émission harmonique dans l'azote isotrope en échelle logarithmique. La longueur d'onde de génération est $2\ \mu\text{m}$. Au-delà de H_{116} , les harmoniques sont fortement atténuées par la transmission du filtre aluminium. Les oscillations à 2ω sont bien visibles. L'intensité est corrigée par la section efficace de photoionisation (voir figure 1.7) et la transmission du filtre en aluminium (voir figure 1.8). En bas : décomposition spectrale de la composante RABBIT oscillant à 2ω . En bleu les pics harmoniques et en rouge les pics satellites. Résultats expérimentaux obtenus en collaboration avec S. Schoun, A. DiChiara, L. DiMauro et P. Agostini.

1.4.3 Résultats expérimentaux

Le contexte probable d'utilisation du RABBIT monocoup est celui où les acquisitions sont particulièrement longues. Ceci est toujours le cas quand les laser MIR (Mid-infra red ou moyen infra-rouge) de grandes longueurs d'onde sont utilisés, les signaux étant significativement plus faibles qu'à 800 nm . Pour tester le RABBIT mono-coup, nous avons donc choisi une trace RABBIT obtenue en analysant la GHOE dans l'azote isotrope par une impulsion laser de longueur d'onde égale à $2\ \mu\text{m}$. Elle a été enregistrée avec le laser du groupe du professeur DiMauro à Columbus (Ohio) au cours d'une campagne expérimentale visant l'étude sur de larges gammes spectrales de la phase harmonique des molécules alignées, sans lien avec l'étude présentée ici. Les résultats complets de cette campagne ne sont pas présentés ici. Elle est utilisée à la fois pour la calibration et pour le test en chaque point de la trace elle-même. Cette trace est présentée en figure 1.9. Le gaz de détection est le néon dont la section efficace d'ionisation est représentée en figure 1.7 pour le premier canal d'ionisation à un photon. Un filtre d'aluminium est utilisé pour séparer l'IR de l'XUV. Sa transmission est représentée en figure 1.8. Ces deux termes correctifs sont pris en compte sur la figure 1.9.

Le spectre représenté dans l'encart du bas de la figure 1.9 correspond à la décomposition spectrale de la composante oscillant à 2ω . Les pics harmoniques sont représentés en bleu tandis que les pics satellites sont représentés en rouge. Les oscillations de chaque pic (satellite et harmonique) avec le retard pompe-sonde sont obtenues en sommant l'intensité des pics sur un intervalle d'une largeur spectrale d'un photon centré sur la fréquence nominale du pic.

Une procédure de minimisation de l'écart entre les oscillations expérimentales et la forme attendue $I_0^{harm.}(2q+1) + I_1^{harm.}(2q+1)\cos(2\omega\tau + \varphi_{2q+1})$ pour

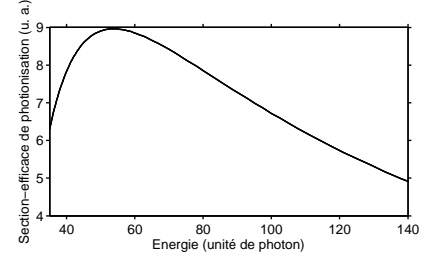


FIGURE 1.7. Section efficace de photoionisation à un photon du néon. Les variations sur la gamme spectrale étudiée sont très faibles.

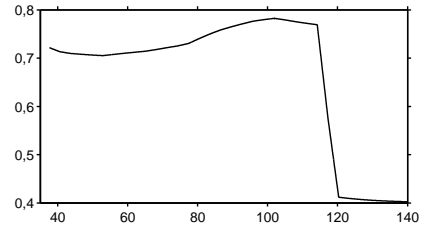


FIGURE 1.8. Coefficient de transmission à travers un filtre d'aluminium de $200\ \mu\text{m}$ d'épaisseur.

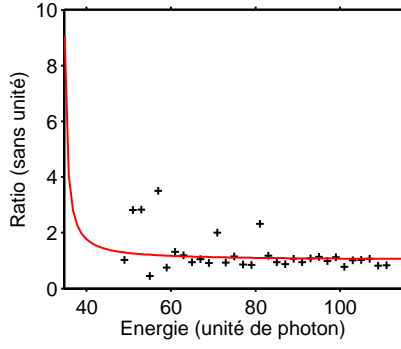


FIGURE 1.10. En noir : ratio $\frac{I_1^{sat.}(2q+2)}{I_1^{sat.}(2q)} \sqrt{\frac{I_0^{harm.}(2q-1)}{I_0^{harm.}(2q+3)}}$ mesuré expérimentalement pour H_{49} à H_{111} . En rouge : $\frac{J_1(2q+2)^2}{J_1(2q)^2} \frac{J_0(2q-1)}{J_0(2q+3)}$ pour $U_p=3$ meV.

les pics harmoniques et $I_0^{sat.}(2q) + I_1^{sat.}(2q) \cos(2\omega\tau + \varphi_{2q})$ pour les pics satellites permet de déterminer les valeurs expérimentales de $I_0^{harm.}(2q+1)$ et $I_1^{sat.}(2q)$. A partir de l'équation 1.28, une autre procédure de minimisation permet de déterminer la valeur de U_p la plus compatible avec les données expérimentales et suffisamment faible pour que le critère RABBIT soit vérifié.

La figure 1.10 présente le résultat de cette procédure de minimisation de l'écart : en noir les valeurs expérimentales du ratio $\frac{I_1^{sat.}(2q+2)}{I_1^{sat.}(2q)} \sqrt{\frac{I_0^{harm.}(2q-1)}{I_0^{harm.}(2q+3)}}$ et

en rouge la courbe $\frac{J_1\left(\sqrt{8U_p}\left((2q+2+2q_0)-\frac{I_p}{\hbar\omega}\right)\right)^2}{J_1\left(\sqrt{8U_p}\left((2q+2q_0)-\frac{I_p}{\hbar\omega}\right)\right)^2} \times \frac{J_0\left(\sqrt{8U_p}\left((2q-1+2q_0)-\frac{I_p}{\hbar\omega}\right)\right)}{J_0\left(\sqrt{8U_p}\left((2q+3+2q_0)-\frac{I_p}{\hbar\omega}\right)\right)}$ pour

une énergie pondéromotrice $U_p=3$ meV. C'est en effet la valeur qui minimise l'écart entre les deux courbes. La dispersion des points de la courbe noire autour de la courbe rouge suggère que cette procédure de détermination de l'énergie pondéromotrice n'est pas des plus précises. L'intervalle d'incertitude à 68% a d'ailleurs une largeur de 4 meV³. Notons cependant que les moyens de déterminer cette énergie sont très peu nombreux, en particulier dans la gamme du moyen-IR. Par exemple, aucune caméra ne permet de déterminer l'extension spatiale du faisceau d'habillage au foyer lorsque celui-ci a une longueur d'onde de 2 μ m. Une autre technique pour mesurer l'énergie pondéromotrice consiste à comparer la position des pics harmoniques dans les spectres de photoélectrons avec et sans faisceau d'habillage [166]. Cependant pour les énergies pondéromotrices utilisées dans les expériences RABBIT (typiquement de l'ordre de 6 meV à 800 nm et 1 meV à 1,2 μ m), le décalage entre les pics est très faible.

Notons ici que la procédure de minimisation de l'écart souffre essentiellement de l'absence de données pour les ordres harmoniques les plus faibles, là où la procédure de minimisation est la plus sensible. Ceci est dû au fait que les électrons lents sont moins bien collectés que les électrons rapides.

En ce qui concerne le résultat en lui-même, on peut vérifier à l'aide de la figure 1.11 que la valeur d'énergie pondéromotrice trouvée, 3 meV, permet de respecter le critère RABBIT évoqué en section 1.3.5. Avec une énergie pondéromotrice de 3 meV à 2 μ m, tous les pics du spectre de photoélectrons jusqu'à H_{116} respectent les deux critères avec un facteur 4 entre l'amplitude des oscillations à 2ω et celle des oscillations à 4ω . Les données acquises lors de la campagne expérimentale (non présentées ici) se prêtent donc à une analyse RABBIT.

Limites de la technique

La détermination de l'énergie pondéromotrice à partir d'une trace RABBIT expérimentale valide partiellement les équations décrivant le RABBIT détaillées dans ce chapitre. Cependant, les problèmes de bruits de fond et de réponse de l'appareil (pulsation cyclotron, collecte partielle des électrons,...) ne permettent pas d'indiquer une valeur très précise de l'énergie pondéromotrice, paramètre principal à déterminer pour pratiquer l'analyse RABBIT mono-coup. Pour cette raison, lorsque l'on a tenté d'appliquer l'inverse de M à un spectre de photoélectrons, il n'a pas été possible de remonter à la phase spectrale recherchée. A titre d'exemple, la figure 1.12 montre le cosinus re-

3. En analysant les traces RABBIT dans l'espace de Fourier pour chaque pic du spectre de photoélectrons, on trouve que l'amplitude des oscillations à 4ω est en moyenne 10 fois inférieure à celle des oscillations à 2ω . Cela correspond à une énergie pondéromotrice de 1 meV pour les pics de plus haute énergie. Cependant, cette estimation n'est pas très fiable non plus car on retrouve ce rapport de 10 entre les oscillations à 2ω et le bruit de fond.

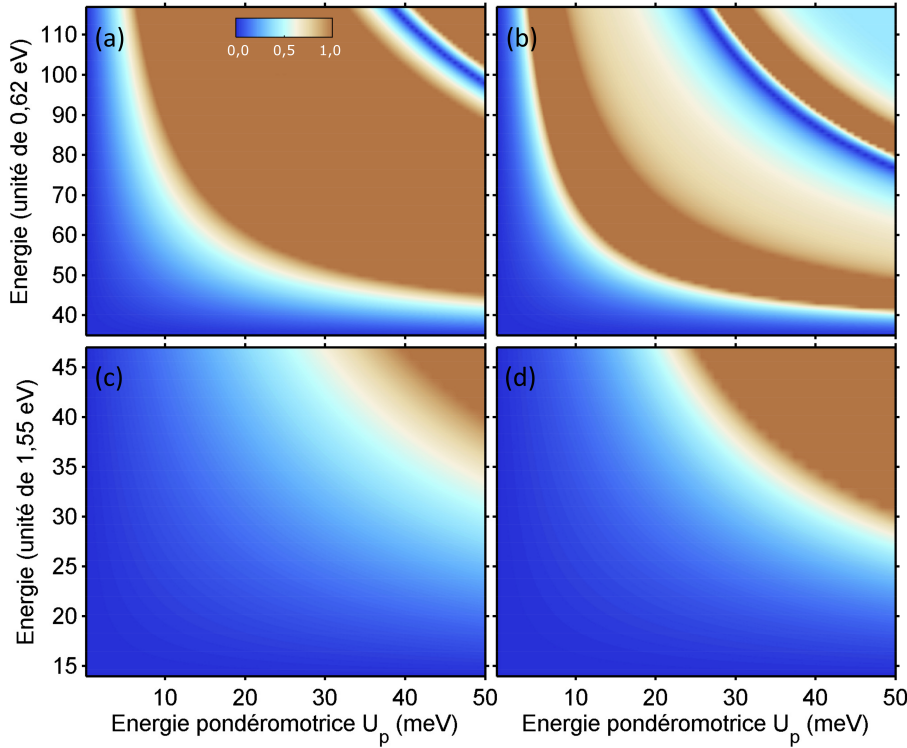


FIGURE 1.11: Cartes représentant $\frac{2J_3}{J_1}$ pour une longueur d'onde de génération (a) de 2 μm et (c) de 800 nm et $\frac{2J_0J_4+J_2J_{-2}}{2J_0J_2}$ pour une longueur d'onde de génération (b) de 2 μm et (d) de 800 nm. À 800 nm comme à 2 μm , le critère sur les oscillations des pics harmoniques est plus fort que celui sur les oscillations des pics satellites. Pour respecter le critère RABBIT sur une gamme spectrale d'étendue identique, il faut une énergie pondéromotrice plus faible à 2 μm qu'à 800 nm.

trouvé par cette procédure en fonction du retard pompe sonde pour le pic satellite 102. Toutes les valeurs du cosinus sont bien comprises entre -1 et 1 et on pourrait donc leur associer une valeur de déphasage. Cependant, étant donné que le retard pompe-sonde varie sur un intervalle d'amplitude 20π , on s'attend à ce que le cosinus associé varie entre -1 et 1 et qu'il ait une valeur moyenne nulle. Ce n'est pas le cas ici, ce qui illustre les problèmes liés à la calibration et résolution spectrale de la réponse de l'appareil dans le cadre de la mise en oeuvre de cette technique. Notons ici que l'analyse classique de la trace RABBIT présentée en figure 1.9 révèle une dispersion de la vitesse de groupe compatible avec le modèle SFA, ce qui signifie qu'il est toujours possible d'extraire la phase spectrale de cette trace RABBIT, en dépit des difficultés rencontrées pour calibrer l'énergie pondéromotrice utilisée dans cette expérience.

Pour résoudre ce problème, il faudrait utiliser un spectre de photoélectrons sans faisceau d'habillage. La réponse spectrale de l'appareil pourrait alors être prise en compte. Nous n'en disposons pas actuellement et devons donc remettre le test final du protocole à des campagnes ultérieures, ciblées sur cette question.

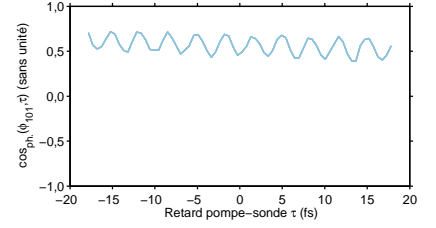


FIGURE 1.12: Oscillations de $\cos(\phi_{102}(\tau))$ avec le retard pompe-sonde déterminées comme le produit de l'inverse de M par le spectre de photoélectrons pour chaque valeur de τ . ϕ_{102} variant sur un intervalle de 20π et on s'attend à ce que $\cos(\phi_{102})$ varie entre -1 et 1.

1.5 Interférences quantiques en régime multiphotonique

Dans ce chapitre, il a été question jusqu'à présent de la technique RABBIT, qui repose sur l'interférence entre deux chemins quantiques de photoionisation à deux couleurs. Dans cette dernière partie, nous nous intéressons à des interférences entre chemins quantiques beaucoup moins usuelles. Ce nouveau type d'interférence implique un autre phénomène très non-linéaire, l'ionisation au-dessus du seuil, plus connu sous l'acronyme *ATI*, pour *Above Threshold Ionization*, mis en évidence pour la première fois par Agostini et al. [1].

En quelques mots, l'ATI est observée lorsqu'un champ laser est focalisé dans un gaz, à des éclaircissements dans la gamme des $10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ [44]. Le gaz est alors ionisé et l'énergie cinétique finale des électrons est un multiple entier de l'énergie de photon du laser, au potentiel d'ionisation du gaz près. Dans l'expérience que nous allons maintenant décrire, l'ATI à 800 nm dans un gaz moléculaire est mis en compétition avec un autre processus d'ionisation impliquant H_3 du 800 nm. C'est un exemple des possibilités offertes par la GHOE, l'utilisation de H_5 ou H_7 étant également directe avec le dispositif proposé.

Dans un premier temps nous allons décrire le dispositif expérimental et la solution technique retenue pour filtrer H_3 , à partir d'un spectre de GHOE généré dans l'argon. Nous présenterons ensuite les résultats expérimentaux et leur interprétation en termes d'interférences de chemins quantiques.

1.5.1 Dispositif expérimental et molécule étudiée

Ces expériences ont été réalisées sur le laser PLFA avec un dispositif proche de celui utilisé pour les expériences de type RABBIT. PLFA est un laser titane-saphir kiloHertz qui délivre jusqu'à 13 mJ pour une durée d'impulsion de 50 fs. Dans la suite de ce chapitre, H_q désignera le $q^{\text{ième}}$ ordre harmonique du 800 nm. Le dispositif expérimental, présenté en figure 1.13 (b), est non-copropageant, c'est-à-dire qu'une partie du faisceau laser est prélevée en amont de la lentille de génération et recombinaison avec le faisceau harmonique à l'aide d'un miroir troué après génération. Dans le cas d'une trace RABBIT réalisée avec ce dispositif, l'IR de génération est en général un faisceau plein qui est filtré après génération des harmoniques à l'aide d'un filtre aluminium. Les harmoniques sont ensuite réfléchies sur un miroir torique pour être refocalisées dans le spectromètre à électrons. Sur le chemin, le faisceau harmonique passe au travers du miroir troué, tandis que la partie du faisceau IR prélevée en amont de la lentille de génération est réfléchi sur sa face argentée. Ce faisceau est focalisé dans la zone active du spectromètre à électrons au moyen d'une lentille placée en amont du miroir troué de recombinaison. Dans le cas d'une trace RABBIT, ce faisceau IR est utilisé pour habiller le continuum du gaz de détection et induire la photoionisation à deux couleurs.

Dans l'expérience qui nous intéresse, le faisceau IR reflété sur le miroir troué est plus intense que dans le cas d'une trace RABBIT. Il est utilisé pour induire l'ATI dans le DABCO. Le DABCO ou 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octane est une molécule de formule chimique $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$, dont la configuration spatiale est représentée en figure 1.14 (a). Elle possède deux canaux d'ionisation bas et proches l'un de l'autre énergétiquement (7,3 et 9,35 eV [17]). Cette molécule présente une symétrie importante D_{3h} et une structure très contrainte. Cela lui confère des propriétés spectroscopiques remarquables. En particulier, le premier état excité S_1 présente un caractère Rydberg de près de 90 %. Cette molécule est solide à température et pression ambiantes, mais présente une pression de vapeur saturante de quelques millibars. Le récipient qui la contient est placé à l'extérieur du TOF-MBES. En chauffant ce récipient de fa-

çon contrôlée, nous avons pu vaporiser le DABCO avec un flux suffisant pour l'utiliser comme gaz de détection.

H₅, H₇ et souvent H₃ ont des énergies adaptées pour sonder le premier seuil d'ionisation de la plupart des molécules organiques excitées. La molécule de DABCO ayant une énergie d'ionisation relativement basse, il est possible de l'ioniser directement avec H₅. Réussir à isoler ces harmoniques est donc un enjeu important de la physico-chimie à l'échelle femtoseconde, problème qui n'a pas de solution simple évidente. En particulier, les filtres métalliques, outre leur manque de flexibilité et sélectivité, ne sont généralement pas adaptés à cette gamme spectrale. Dans le paragraphe suivant, nous présentons une méthode alternative de sélection dans cette gamme spectrale.

1.5.2 Filtrage de la partie basse du spectre harmonique

La mise en forme des spectres de GHOE est un domaine de recherche très actif. La méthode la plus simple est l'utilisation d'un filtre métallique [109] (voir la section 1.2). Une autre technique consiste à utiliser des *miroirs multicouches*. La première application de ces miroirs est de mettre en forme la phase spectrale [18, 19, 131, 190], afin de compenser la dérivée de fréquence attoseconde intrinsèque à la GHOE et parvenir à des impulsions attosecondes comprimées. Ils peuvent également être utilisés pour isoler une harmonique du reste du spectre [16, 23]. Cependant, aucune technologie de *miroir multicouche* ne permet actuellement d'isoler H₃, H₅ ou H₇ du reste du spectre de GHOE.

De façon alternative, on peut envisager l'utilisation d'un élément dispersif dans l'espace, comme c'est le cas du réseau Hitachi qui sera présenté au chapitre suivant (section 2.5.1). Cependant, cela a pour effet d'allonger considérablement la durée de chaque harmonique ainsi isolée, perdant la résolution temporelle femtoseconde souhaitée.

Dans le cadre du programme CHROMADYNE, nous avons proposé et développé une technique de filtrage alternative, permettant d'isoler temporellement ou spatialement les harmoniques H₃, H₅ ou H₇, tout en conservant une durée d'une centaine de femtosecondes pour chacune des harmoniques isolées. La solution proposée repose sur l'utilisation d'une lentille en MgF₂, d'épaisseur 1 mm, placée après le milieu de génération pour refocaliser H₃, H₅ et H₇ dans la bouteille magnétique à temps de vol, comme indiqué sur la figure 1.13 (a). Le fluorure de magnésium présente les caractéristiques suivantes :

- il absorbe toutes les longueurs d'onde en dessous de 110 nm,
- c'est un milieu dispersif dans la gamme spectrale étudiée (110 à 800 nm).

Deux voies d'utilisation ont été envisagées. La première, conduisant à une séparation spatiale des harmoniques, consiste à placer la lentille hors axe. Localement, un effet de prisme permet de dévier les différentes harmoniques dans des directions différentes, tout en les focalisant à 1 m de la lentille. C'est donc un dispositif deux-en-un, dispersant spatialement et focalisant en même temps, limitant ainsi les pertes introduites. Des calculs, menés par Olivier Gobert, ont montré qu'avec les spécifications de nos lentilles, la focalisation restait très bonne. La deuxième voie, au lieu de jouer sur la dispersion de l'indice de réfraction directement par un effet de prisme, joue sur la dispersion des vitesses de groupe du matériau pour finalement séparer temporellement les harmoniques. Cette fois la lentille est placée sur l'axe optique. Un calcul élémentaire montre qu'avec les épaisseurs considérées, à la sortie de la lentille, les trois harmoniques H₃, H₅ et H₇ sont séparées de plusieurs centaines de femtosecondes, tout en gardant une durée de l'ordre de la centaine de femtosecondes⁴. C'est cette dernière approche que nous avons finalement retenue.

4. Pour H₇, l'absorption et la dispersion deviennent importantes dans MgF₂. Des tests effec-

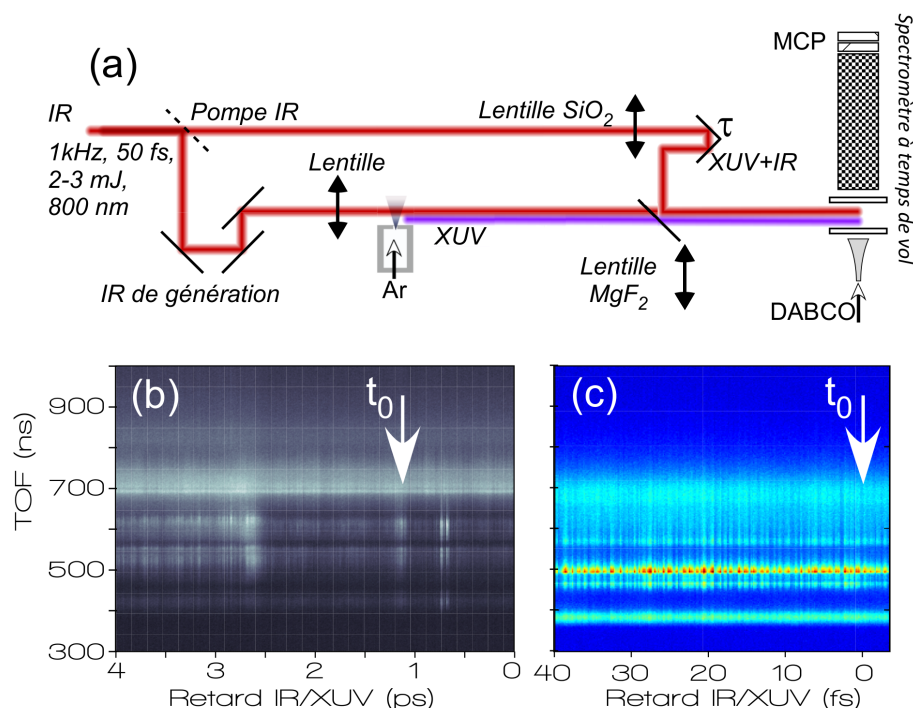


FIGURE 1.13: (a) Dispositif expérimental utilisé pour l'étude des états résonnants du continuum du DABCO en photoionisation à deux couleurs : H₃ et l'IR d'habillage. Ce dispositif ressemble beaucoup à un dispositif RABBIT classique, mais avec une lentille de MgF₂ positionnée en sortie du milieu de génération. (b) Spectre de photoionisation du DABCO en fonction du retard entre les harmoniques filtrées par la lentille en MgF₂ et le faisceau d'habillage IR. (c) Oscillations à 3ω marquant le recouvrement temporel de l'IR d'habillage et de H₃. Résultats expérimentaux obtenus en collaboration avec L. Poisson, J. Milkiewicz et B. Wittaker.

Pour vérifier cette propriété du fluorure de magnésium, nous avons effectué un balayage grossier du retard entre le faisceau harmonique filtré par la lentille en MgF₂ et le faisceau d'habillage IR, dont le résultat est présenté en figure 1.13 (b). Les pics de photoélectrons visibles sur cette figure sont principalement dus à l'ionisation au-dessus du seuil induite par le faisceau d'habillage. Sur cette figure, le temps 0 indique le recouvrement temporel entre l'IR de génération, qui est transmis et atténué par la lentille en MgF₂, et l'IR d'habillage, caractérisé par de fortes oscillations à ω (interférences optiques). Ces oscillations ne sont pas résolues sur cette image. t_0 indique le recouvrement temporel entre H₃ et l'IR d'habillage, marqué par des oscillations à 3ω . Ces oscillations sont résolues finement sur la figure 1.13 (c). Enfin autour de 2,5 ps, c'est le recouvrement temporel entre l'IR d'habillage et H₅ qui est marqué par un maximum de signal. La figure 1.13 (b) constitue donc une preuve expérimentale de la dispersion des harmoniques et la possibilité d'isoler temporellement l'IR de génération, H₃ et H₅ au moyen d'une lentille en MgF₂. Les différents ordres harmoniques sont séparés les uns des autres dans le temps de plusieurs picosecondes, et ne sont pas étalées sur plus de 100 fs, les rendant utilisables pour des études de femtochimie.

tués en remplaçant la lentille en MgF₂ par une lentille en LiF, ont montré que l'approche, moyennant le changement de lentille, pouvait être conservée pour cette harmonique. Cependant, dans les études présentées ici, nous n'avons finalement pas utilisé H₇.

1.5.3 Interférences quantiques

Scenarii d'ionisation

En effectuant un balayage fin aux alentours de t_0 , on résout les oscillations des pics de photoélectrons avec le retard pompe-sonde. La pulsation dominante de ces oscillations est égale à 3ω . De façon similaire au RABBIT décrit dans la section précédente, il est possible d'interpréter ces oscillations comme des interférences entre chemins quantiques d'ionisation. Les quatre scenarii quantiques conduisant au pic d'électrons intitulé ATI 2 et impliquant l'IR d'habillage et/ou H_3 sont les suivants (voir figure 1.14) :

- Le scénario I correspond à l'ionisation au-dessus du seuil induite par le faisceau d'habillage. Pour atteindre l'énergie cinétique finale associée au pic ATI 2, seulement 6 photons de l'IR d'habillage sont nécessaires. Remarquons que l'ATI peut aussi a priori produire des électrons encore plus lents, correspondant à l'ionisation à 5 photons, représentés par le pic ATI 1.
- Le scénario II met en jeu trois photons IR et un photon de H_3 . Ici aussi des électrons lents, correspondant à l'absorption d'un photon H_3 et de deux photons IR, soit 5 photons IR, peuvent être observés.
- Le scénario III correspond à l'ionisation à deux photons résonante, impliquant deux photons de H_3 . Ce scénario, contrairement aux précédents, ne produit pas d'électrons lents correspondant au pic ATI 1.
- Le scénario IV met en jeu les mêmes photons que le scénario II, mais dans un ordre différent, ce qui lui interdit de contribuer au pic ATI 1.

Le scénario III est en principe moins probable que les scenarii II et IV car il requiert un éclaircissement plus intense de H_3 . Or dans les conditions expérimentales utilisées ici, H_3 n'est pas très intense. Cependant, cette tendance peut être inversée dans le cas où l'ionisation est résonante.

L'état S_1 de la molécule de DABCO a été mesuré à 4,436 eV par Gonohe et al. [51]. Son caractère dans le groupe de symétrie D_{3h} est A' , le même que celui de l'état fondamental, rendant ainsi les transitions à un photon interdites. Cependant, cette interdiction est levée par couplage avec les modes de vibration antisymétriques qui changent le caractère de la fonction d'onde globale de la molécule, ce qui permet la transition à un photon. A 267 nm, soit 4,63 eV, c'est-à-dire l'énergie associée à H_3 ⁵, il est donc possible de créer un paquet d'onde vibrationnel antisymétrique dans l'état S_1 de la molécule, comme l'ont démontré Poisson et al. [137]. Les transitions à 3 photons IR (entre 4,57 et 4,69 eV) sont également autorisées par ce changement de symétrie dans la fonction d'onde globale de la molécule. On peut ici mentionner qu'en augmentant l'éclaircissement IR utilisé, il est certainement possible d'activer un autre phénomène appelé REMPI [128], acronyme de *Resonantly Enhanced Multi-Photon Ionization* (Ionisation multi-photonique exaltée par résonance). Cependant tout laisse penser que dans l'expérience réalisée, nous ne sommes pas en régime multi-photonique, mais bien dans le régime ATI.

La figure 1.15 montre les spectres de photoélectrons quand l'UV est bloqué (rouge), quand l'IR d'habillage est bloqué (orange) et, quand l'IR et l'UV sont synchronisés, la composante continue du spectre (noir) ainsi que la composante oscillant à 3ω (vert). Les structures fines visibles sur les spectres obtenus avec l'IR seul (rouge) et lorsque l'IR et l'UV sont synchronisés (spectre noir),

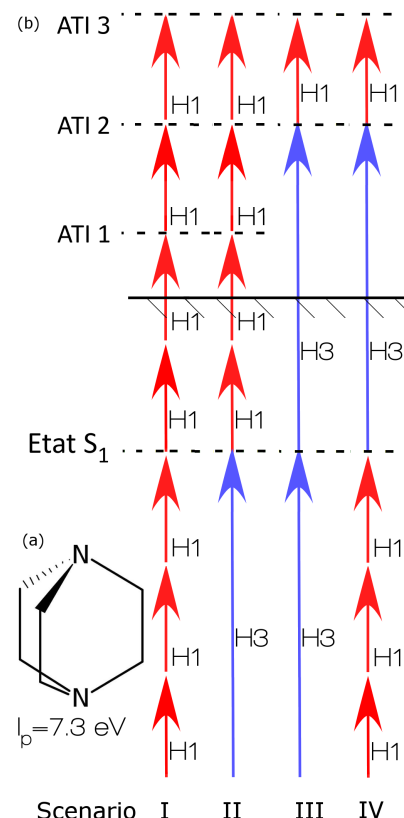


FIGURE 1.14. (a) Représentation schématique du DABCO. (b) Chemins quantiques d'ionisation du DABCO en présence de H_1 et H_3 du 800 nm.

5. Notons que les harmoniques d'un peigne de fréquences obtenu par GHOE ne sont pas purement monochromatiques. La largeur de bande spectrale à mi-hauteur des harmoniques produites par GHOE est typiquement de l'ordre de 100 meV [63]. Cependant, la génération de H_3 ne répond pas au modèle en 3 étapes décrivant la GHOE. L'obtention de H_3 étant moins non-linéaire que celle des harmoniques d'ordre élevée, H_3 est temporellement plus longue et son spectre est plus étroit.

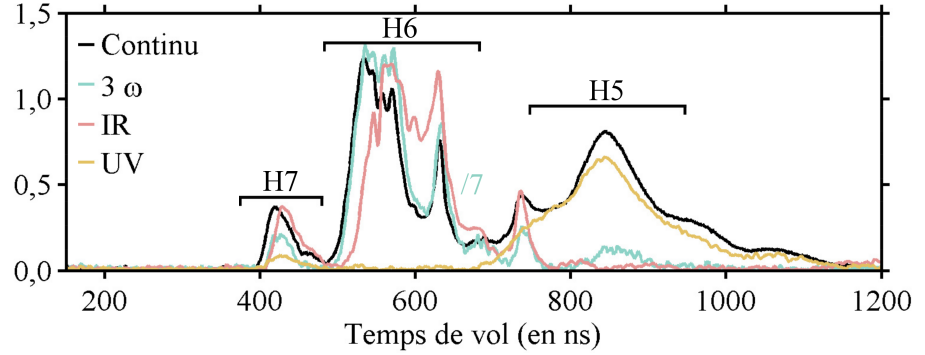


FIGURE 1.15: En orange : spectre de photoélectrons du DABCO, ionisé par les harmoniques filtrées par la lentille en MgF_2 (IR de génération, H_3 , H_5 et H_7 dispersées temporellement). Le pic à 850 ns correspond à l'ionisation directe avec H_5 et celui visible à 450 ns à l'ionisation directe par H_7 . En rouge : spectre d'ATI du DABCO, obtenu avec le faisceau d'habillage. En noir : composante continue des oscillations à 3ω lorsque H_3 et l'IR sont synchronisés, résolue spectralement. En vert : composante oscillant à 3ω résolue spectralement. Cette dernière courbe a été multipliée par un facteur 7.

correspondent certainement au passage par des résonances. Les décalages observés pour des temps de vol situés entre 500 et 600 ns, entre ces structures lorsque les faisceaux sont synchronisés et lorsqu'ils ne le sont pas, suggèrent que des effets de Stark Shift doivent certainement être pris en compte. A ce stade, nous n'avons cependant pas encore complètement intégré ces effets à notre analyse. Toutefois, les interprétations que nous développons dans la suite de cette partie ne sont pas remises en cause par ces observations.

Oscillations à 3ω

Si on s'intéresse aux combinaisons possibles des scénarii présentés en figure 1.14, on s'aperçoit que la combinaison des scénarii I et III conduit à des oscillations à 6ω . Cette combinaison n'explique donc pas le phénomène observé. En revanche, les combinaisons de scénarii restantes (scénarii I et II ou IV et scénarii III et II ou IV) donnent toutes des oscillations à 3ω . Le scénario I étant nécessairement impliqué (le spectre rouge de la figure 1.15 montre qu'il est toujours présent), on en conclut que les oscillations à 3ω sont dues aux interférences entre l'ATI à 6 photons IR (scénario I) et l'ionisation à deux couleurs impliquant un photon H_3 et 3 photons IR (scénarii II et IV).

Expérimentalement, on observe encore que la partie du spectre électronique correspondant à 5 photons IR, n'oscille pas beaucoup à 3ω . Si les oscillations à 3ω observées expérimentalement résultent de la combinaison des scénarii I et II, alors tous les pics d'ATI devraient osciller à 3ω , y compris celui qui correspond à 5 photons IR. En revanche, si elles résultent de la combinaison des scénarii I et IV, seuls les pics d'ATI correspondant à au moins 6 photons IR oscillent à 3ω . Toutefois, il faut nuancer ce constat en remarquant que sur le spectre d'ATI, en rouge sur la figure 1.15, ne présente quasiment pas d'électrons dans la zone de temps de vol correspondant à 5 photons IR.

Notons que les oscillations à 3ω disparaissent dès que l'éclairement du faisceau d'habillage est suffisamment faible pour ne plus produire d'ATI. Tous ces pics oscillent presque en phase (non représentée ici). Il est possible que les pics situés entre 550 et 650 ns de temps de vol soient issus de différents niveaux du même canal d'ionisation du DABCO (la calibration du temps de vol est très délicate pour cette expérience et les pics de photoionisation pas

très bien résolus). Si c'est bien le cas, les fines différences de phase mesurées correspondent à un retard dans le processus d'ionisation à deux couleurs entre les différents niveaux impliqués. Enfin le pic situé à 450 ns correspond à 7 photons IR absorbés. Ce cas peut donc être modélisé par le pic ATI 3 de la figure 1.14 (b). Les oscillations à 3ω s'expliquent alors de la même façon que pour le pic ATI 2.

Un certain nombre d'observations expérimentales restent encore sans interprétation, comme le décalage des structures vers 550 ns ou bien le fait que les spectres ATI et XUV soient différents, avec notamment l'absence d'électrons ATI dans la zone de H_5 . Nous n'avons pas pour l'instant pu trancher définitivement cette discussion. Par ailleurs, à l'instant de recouvrement temporel entre H_5 et l'IR d'habillage, on s'attend à observer des interférences entre deux chemins quantiques : ATI à 6 photons IR et photoionisation à deux couleurs impliquant H_5 et un photon IR d'habillage. Ces oscillations à 5ω n'ont pas pu être observées car le balayage fin n'a pas été réalisé à cet endroit.

1.5.4 Développements

Pour affirmer notre interprétation des oscillations à 3ω observées au cours de cette campagne expérimentale, on peut envisager de répéter ce type d'expériences dans des gaz atomiques dont le spectre d'ATI est plus nettement défini, comme c'est le cas pour le néon. Cela permettrait également d'estimer expérimentalement la durée de H_3 par corrélation croisée. Par ailleurs, il serait intéressant de pouvoir balayer finement le délai lorsque les faisceaux IR et H_5 sont concomittents et de tester l'hypothèse émise plus haut suivant laquelle on devrait observer des oscillations à 5ω .

En tout état de cause, le dispositif expérimental présenté ici ouvre la voie à de nouveaux développements. En premier lieu, il offre la possibilité d'accéder à des impulsions lumineuses courtes (environ 100 fs) quasi-monochromatiques, à des longueurs d'onde dans la gamme de 100 à 300 nm⁶. Ce type d'impulsions est très recherché par les femtochimistes pour des expériences de spectroscopie résolues en temps.

1.6 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre nous avons détaillé le processus à l'oeuvre dans la caractérisation de type RABBIT. Nous avons montré que le plus grand soin doit être apporté au choix de l'éclairement d'habillage. Un critère expérimental commode a été déterminé pour guider ce choix, basé sur l'observation d'oscillations à 4ω . Finalement une méthode alternative d'utilisation de la technique a été proposée. Moyennant une calibration précise du détecteur, elle permettrait d'augmenter significativement la vitesse d'acquisition, ce qui pourrait s'avérer crucial lorsque des lasers de grande longueur d'onde sont utilisés. De façon plus prospective, nous avons discuté une généralisation de l'approche dédiée en particulier à la femtochimie. L'interférométrie de chemins quantiques impliquant l'ATI pourrait nous renseigner sur la phase de transitions importantes dans des molécules organiques d'intérêt chimique.

6. Notons ici qu'en utilisant des longueurs d'onde plus grandes, telles que celles délivrées par le He-TOPAS, pour la GHOE, beaucoup plus de fréquences sont accessibles dans la gamme UV car l'échantillonnage du spectre est beaucoup plus fin. Par ailleurs, le dispositif devient complètement accordable.

SPECTROSCOPIE HARMONIQUE DE PHASE UNIDIMENSIONNELLE RÉSOLUE EN ANGLE

2.1 Introduction

Pour caractériser la phase d'une onde électromagnétique, il est nécessaire de la comparer à une phase de référence, donnée par un oscillateur local. Au chapitre précédent, en décalant spectralement le champ à caractériser par photoionisation non linéaire à deux couleurs, deux parties spectrales pouvaient être comparées l'une par rapport à l'autre, donnant in fine la dérivée de la phase spectrale du rayonnement. Ce n'est qu'un exemple de direction de décalage possible. En particulier, en optique visible, de nombreux systèmes utilisent le décalage spatial de deux faisceaux pour mesurer la phase relative entre deux parties d'un échantillon, ou même deux échantillons voisins. Ce type de décalage est particulièrement pertinent dans le cadre de la spectroscopie hautement non linéaire, où la phase d'émission d'une cible pompée doit être comparée à la phase de l'émission de la même cible non pompée. En optique, il est possible de séparer les faisceaux soit par division du front d'onde, soit par division d'amplitude. La division d'amplitude duplique le front d'onde en conservant sa forme. On l'obtient par exemple en propageant une onde à travers une lame semi-réfléchissante. La division de front d'onde conserve l'amplitude, mais modifie le front d'onde. Par exemple un miroir troué reflète un faisceau annulaire et laisse passer un faisceau tronqué.

Dans la gamme XUV, l'interférométrie est rendue délicate par l'absence d'optiques adaptées, notamment de lame séparatrice [36] et de miroir hautement réfléchissant pour des incidences non-rasantes. Pour contourner ce problème, Bellini et al. [14] ont proposé d'effectuer une division d'amplitude sur le champ laser IR, puis de générer des harmoniques avec les deux répliques, créant ainsi deux sources dont les rayonnements interfèrent en champ lointain. Formellement cette expérience est équivalente aux trous d'Young, les trous étant ici les sources elles-mêmes. En 2009, Smirnova et al. [157] et Zhou et al. [201] ont proposé d'étendre cette technique à la spectroscopie de phase moléculaire hautement non-linéaire en utilisant une des sources pour sonder la réponse du milieu non-linéaire à un paramètre d'excitation par la GHOE, tandis que l'autre source non-pompée, est utilisée comme référence. Les informations de phase, déduites de la position des franges en champ lointain, renseignent sur les dynamiques électroniques attosecondes ayant lieu dans le milieu non-linéaire pendant la GHOE. Dans ce chapitre, nous présentons des expériences de ce type basées sur une solution technique originale, l'utilisation d'un élément optique de diffraction (DOE pour *Diffraction Optical*

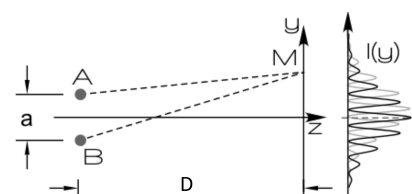


FIGURE 2.1. Schéma de principe de l'interférométrie à deux sources. La position des franges en champ lointain permet d'accéder à la différence de phase $\phi_A - \phi_B$ entre les radiations issues de la source ponctuelle A et celles issues de la source B. Le signe de cette différence de phase est également connu.

Element) pour créer deux foyers IR intenses. Cette solution, sobre énergétiquement, offre une excellente stabilité interférométrique, permettant des acquisitions longues et précises. Après une étude de la formation des deux foyers IR par le DOE, nous présenterons des simulations de la GHOE dans le krypton et l'argon. Ces expériences numériques nous permettront de valider l'utilisation de ce dispositif pour la spectroscopie de phase hautement linéaire par interférométrie à deux sources. Nous présentons ensuite des résultats expérimentaux. En particulier, avec ce dispositif à DOE, nous avons sondé des dynamiques rotationnelles dans des petites molécules (N_2 , CO_2 ,...) fortement alignées. Nous proposons une technique d'analyse des résultats expérimentaux qui permet de résoudre ces dynamiques en terme de trajectoires électroniques. Enfin, nous terminerons ce chapitre en montrant que la stabilité offerte par l'interféromètre à DOE permet de sonder également des dynamiques vibrationnelles.

2.2 Principe de la technique

Le principe de la spectroscopie moléculaire de phase proposée par Smirnova et al. [157] repose sur l'analyse en champ lointain de la position des franges d'interférence entre les radiations issues des deux sources, l'une pompée et l'autre non. Cette technique donne la différence de phase entre les deux sources, y compris son signe. Par contre, cette phase n'est déterminée qu'à une constante près, la phase de l'échantillon isotrope, qui dépend de l'ordre harmonique.

Sur la figure 2.1, un schéma de principe de l'interférométrie à deux sources permet de définir la phase en un point M d'ordonnée y sur l'écran de détection. La différence de phase δ_{A-B} entre la radiation issue de la source ponctuelle A et celle issue de la source ponctuelle B, est définie au point M comme la différence de chemin optique entre \overline{AM} et \overline{BM} à laquelle il faut ajouter la différence de phase à l'émission entre A et B : $\delta_{A-B}(y) = k(\overline{AM} - \overline{BM}) + \phi_A - \phi_B$. En développant au premier ordre les différences de marche, la partie oscillante de l'intensité peut s'écrire $\cos(\frac{2\pi}{i}y + \phi_B - \phi_A)$ où i est l'interfrange spatiale¹. Un décalage de la figure d'interférence par exemple vers les y positifs correspond donc, de façon univoque pour une différence de phase définie entre $-\pi$ et π , à une différence $\phi_B - \phi_A$ négative. Ce dispositif donne donc le signe de la différence de phase entre les sources. Dans le cas de la spectroscopie moléculaire de phase, les déphasages sont induits dans une seule source en excitant le milieu de génération la composant, par exemple en alignant les molécules qui la composent. Pour déterminer le signe de $\phi_A - \phi_B$, il faut savoir laquelle des deux sources (celle du haut ou celle du bas) est soumise à l'excitation.

2.3 Techniques expérimentales pour réaliser deux sources

2.3.1 Interféromètre à division du front d'onde

Pour réaliser les deux sources infra-rouge séparées spatialement et synchronisées temporellement, différents interféromètres ont été démontrés. En 1998 Bellini et al. [14] ont utilisé un interféromètre de Michelson en coin d'air dans l'infra-rouge. Ce dispositif présente plusieurs avantages. Il permet notamment le contrôle :

- de l'énergie et de la divergence de chaque source indépendamment l'une de l'autre,

1. $\overline{AM} - \overline{BM} = -\frac{ay}{L}$, $i = \frac{\lambda L}{a}$.

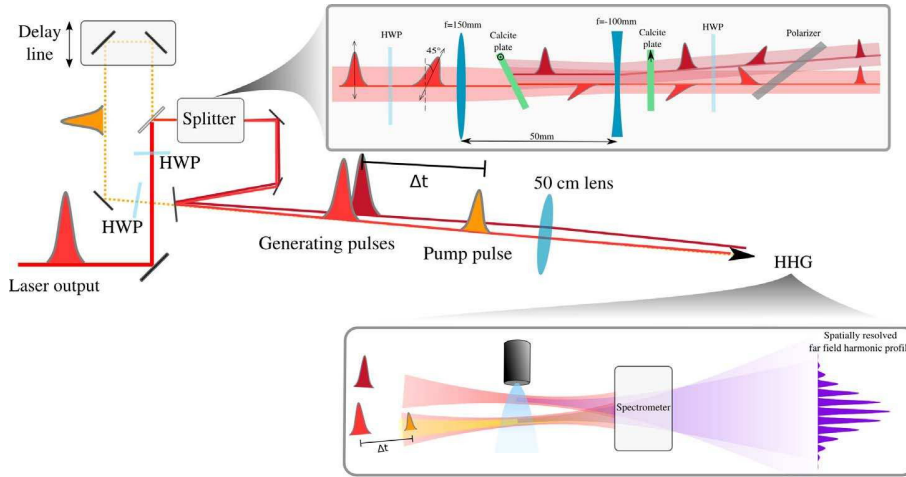


FIGURE 2.2: Dispositif expérimental extrait des informations supplémentaires à l'article [157]

– du retard [86] et de l'angle d'inclinaison relatif entre les deux sources [6]. Néanmoins il présente aussi un certain nombre d'inconvénients qui rendent son utilisation inconfortable.

- la moitié de l'énergie incidente est perdue à la recombinaison des faisceaux.
- les éclaircissements élevés utilisés dans ce type d'expérience rendent la miniaturisation de ce dispositif délicat. En conséquence, sa stabilité devient une difficulté sérieuse, qui a par exemple conduit les auteurs de la référence [86] à le placer sous vide.
- pour que les sources soient indépendantes l'une de l'autre, il faut qu'elles soient suffisamment éloignées [86], ce qui réduit d'autant l'interfrange en champ lointain et rend donc la résolution des franges difficile. Pour remédier à ce dernier problème, Dobosz et al. [40] proposent l'utilisation de deux jets et d'un grandissement pour résoudre les franges très resserrées du fait de la grande distance entre les deux sources. L'alignement de ce dispositif est critique.

Pour remédier à ces problèmes, en s'appuyant sur des propositions plus anciennes [147, 197], Smirnova et al. [157] ont introduit en 2009 l'utilisation de deux cristaux biréfringents d'épaisseur identique placés, l'un à l'intérieur d'un télescope, le second en sortie du télescope (voir figure 2.2). Le faisceau incident, polarisé linéairement à l'entrée du dispositif, n'attaque pas le premier cristal sur un de ses axes neutres et se retrouve séparé en deux répliques décalées spatialement. Chaque composante de polarisation du faisceau subit alors la réfraction de Fresnel correspondant à son indice propre, les deux composantes se trouvant ainsi décalées à la sortie. Les dispersions de vitesse de groupe sur les deux axes étant également différentes, les deux faisceaux doivent être resynchronisés avant focalisation. Ceci est réalisé en insérant sur le chemin optique un second cristal dont les axes sont croisés par rapport au premier. Finalement, au foyer de la dernière lentille, deux spots sont créés par ce faisceau séparé en deux parties synchrones. La stabilité de ce dispositif entièrement en transmission est intrinsèquement meilleure que les interféromètres à division de front d'onde classiques. Cependant un grand nombre d'éléments optiques sont nécessaires à son implémentation et l'utilisation d'un télescope impose certaines contraintes sur la taille du dispositif, ainsi que sur l'énergie du faisceau de génération.

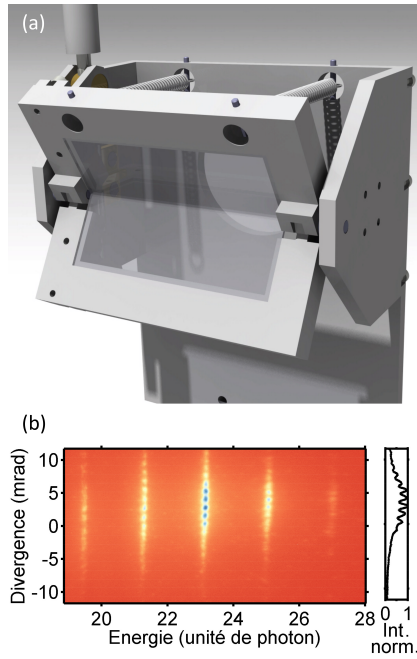


FIGURE 2.3. (a) Représentation 3D du dispositif à lames de microscope dessiné sous Catia © par M. Bougeard. Les vis micrométriques permettant d'ajuster l'angle de chaque lame ne sont pas représentées. (b) Image expérimentale des franges observées en champ lointain avec le dispositif présenté en (a) sur le laser LUCA en générant des harmoniques dans le dioxyde de carbone. L'encart de droite représente le profil de phase de H_{23} moyenné sur une largeur spectrale de $0,15\omega_0$.

2.3.2 Interféromètre à division d'amplitude

En 2008, Zhou et al. [201] proposent un dispositif à division du front d'onde beaucoup plus simple : deux lames de microscope positionnées après la lentille de génération imposent une partition du foyer en deux taches brillantes². Dans la référence [201], sans être très explicites, les auteurs semblent décrire la création de ces deux sources comme résultant d'une réfraction du faisceau laser sur les lames de microscope. Notre compréhension du dispositif est différente. Il semble en effet plus probable que la division du front d'onde résulte d'un déphasage de π entre les deux moitiés du faisceau qui traversent les lames. Ces deux fronts d'onde interfèrent au foyer. Le dispositif est réglé de façon à obtenir une interférence destructive sur l'axe optique mais constructive de part et d'autre de celui-ci, si bien que l'éclairement au foyer présente une frange sombre et deux franges brillantes qui sont autant de sources pour la GHOE. Cette interprétation suggère que les deux lames peuvent tout aussi bien être positionnées avant la lentille de génération. Si on prend deux lames identiques d'épaisseur égale à 1 mm, l'une d'elle ayant sa normale confondue avec l'axe de propagation du laser, il faut incliner la seconde lame de 1,98 degré pour que le décalage entre les deux fronts d'onde soit égal à π à 800 nm. Outre sa simplicité, son coût très faible et sa sobriété énergétique, ce dispositif est largement achromatique.

En dépit de la réalisation d'un système mécanique très stable et précis pour contrôler l'inclinaison relative des lames de microscope présenté en figure 2.3 (a), cette technique expérimentale n'a pas permis d'atteindre une stabilité suffisante pour réaliser des expériences d'interférométrie spatiale, ni sur le laser LUCA, ni sur le laser PLFA. En effet, l'utilisation de deux éléments optiques, agissant sur deux parties différentes du faisceau, est intrinsèquement défavorable à une bonne stabilité du dispositif interférométrique, en particulier pour les faisceaux énergétiques et donc étendus spatialement que délivrent les lasers LUCA et PLFA. La figure 2.3 (b) présente une image du champ lointain observé avec le dispositif à lames de microscope utilisé avec le laser LUCA. 50 tirs laser ont été moyennés pour obtenir cette image. Seules H_{21} et H_{23} présentent des franges exploitables, le contraste des franges des autres profils harmoniques étant trop faible pour déterminer précisément la phase relative entre les deux sources. Nous avons donc dû renoncer à ce dispositif. Pour circonvier ce problème, nous proposons un autre dispositif interférométrique reposant sur un unique élément optique de diffraction binaire (voir l'article IV).

2.3.3 Interféromètre à Élément Optique de Diffraction

Pour conserver les avantages du dispositif à division du front d'onde de Zhou et al. [201] et la stabilité du dispositif sans pièce mobile de Smirnova et al. [157], nous proposons de réaliser deux foyers IR en insérant un élément optique de diffraction (DOE) sur le chemin du faisceau de génération³. Un

2. Notons ici que la GHOE n'est pas tout à fait indifférente à la position des lames de microscope par rapport à la lentille de génération. Lorsqu'elles sont positionnées dans un faisceau convergent, une dérive de fréquence spatiale apparaît et la réfraction peut modifier la forme spatiale du front d'onde. Ces effets sont d'autant moins négligeables que la durée d'impulsion est courte et le faisceau large. Tous les résultats expérimentaux publiés à ce jour [107, 201] font état d'une utilisation de ce dispositif en faisceau convergent sans toutefois en expliciter le fonctionnement.

3. L'intitulé de cette section fait référence aux interféromètres à élément optique de diffraction [145, 171] développés initialement par Kraushaar [88] pour des expériences de détection hétérodyne. Il faut noter qu'usuellement, un interféromètre à DOE est un dispositif utilisant un DOE en forme de réseau, comme dans le dispositif expérimental imaginé par Maznev et al. [122]. L'interféromètre que nous avons développé n'est donc pas un interféromètre à élément optique

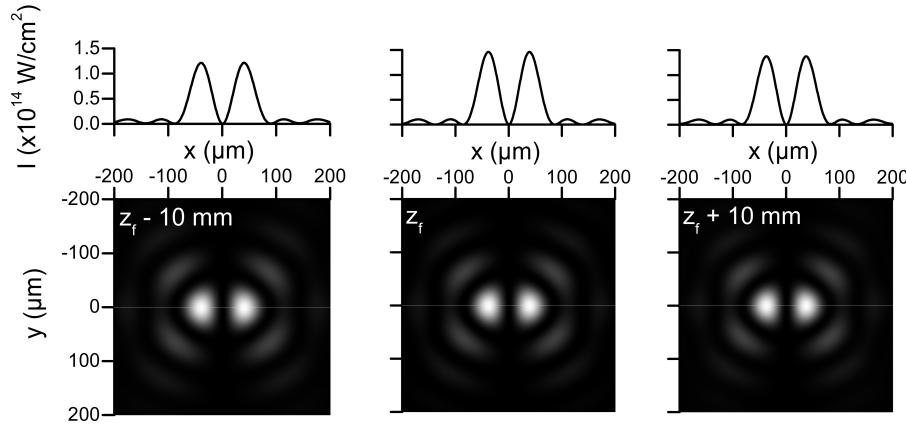


FIGURE 2.4: Cartes de l'éclairement 10 mm en amont (a) et en aval (c) du foyer et au foyer (b) d'une lentille d'un faisceau initialement gaussien dont la phase a été mise en forme par une lame $0 - \pi$ et l'amplitude a été modifiée par réflexion sur un miroir troué et passage au travers d'un diaphragme.

DOE est une lame mince gravée, utilisée en transmission et permettant de mettre en forme la phase spatiale d'un faisceau. On parle indifféremment de DOE, de lame de phase ou de masque de phase. Nous proposons d'utiliser une marche de phase $0 - \pi$ centrée sur le faisceau laser incident pour réaliser deux foyers IR synchronisés et séparés spatialement⁴. Ce type de DOE binaire est utilisé notamment en optique quantique pour réaliser des pièges bidimensionnels d'atomes froids [2, 127, 159].

Passilly et al. [133], Smith et al. [159] et Meyrath et al. [127] ont montré indépendamment les uns des autres qu'une marche de phase $0 - \pi$ appliquée à un mode de propagation électromagnétique transverse fondamental TEM_{00} fournit une bonne approximation du mode TEM_{01} , c'est-à-dire un éclairement essentiellement réparti dans deux foyers jumeaux. Le taux de conversion peut atteindre 93% [130]. Dans le domaine des champs forts, cette propriété a été exploitée par Moll et al. [130] pour optimiser l'extraction d'harmoniques générées en cavité.

L'expression analytique de l'éclairement d'un champ électrique gaussien, dont la phase a été mise en forme par une marche $0 - \pi$ est maintenant rappelée dans ce paragraphe. En suivant les calculs de [159], l'expression d'un champ gaussien non diaphragmé s'écrit

$$|E_{\text{init}}(X, Y)| = \sqrt{\frac{2P}{\sigma_x \sigma_y \pi}} \exp\left(-\frac{X^2}{\sigma_x^2}\right) \exp\left(-\frac{Y^2}{\sigma_y^2}\right) \quad (2.1)$$

où P désigne la puissance du faisceau, σ_x est la taille du faisceau dans la direction transverse suivant laquelle la marche de phase est orientée et σ_y la taille du faisceau suivant l'autre direction transverse. X et Y sont les coordonnées suivant les deux directions transverses. Le champ électrique transmis par la lame de phase s'écrit :

$$E_{\text{lame}} = E_{\text{init}}(X, Y) \times [H(X) - H(-X)] \quad (2.2)$$

de diffraction dans le sens où cela est généralement entendu, mais plutôt une déclinaison de ce type d'interféromètre.

4. Il faut remarquer que dans le domaine temporel, Mairesse et al. [115] ont déjà utilisé un masque de phase pour réaliser un interféromètre à transformée de Fourier. Ils ont ainsi mis en forme la phase spectrale d'une impulsion courte à l'aide d'un modulateur programmable acousto-optique [170] introduisant un saut de phase de π au milieu du spectre afin d'obtenir deux répliques de la même impulsion décalées temporellement et copropageantes.

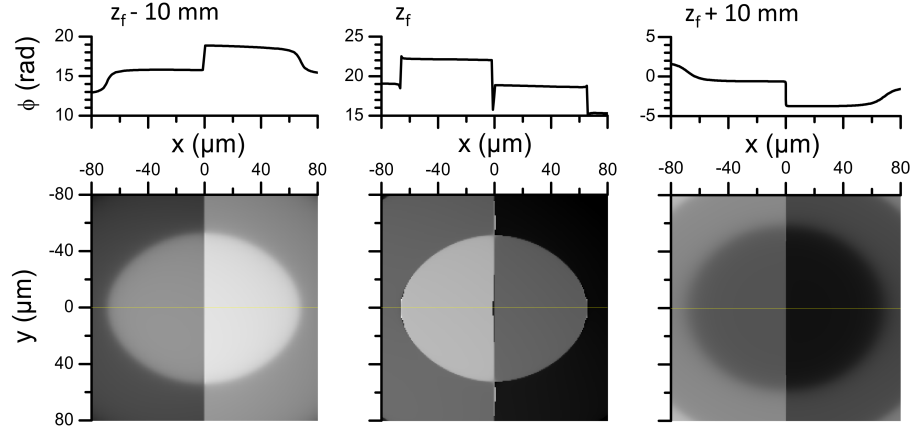


FIGURE 2.5: Cartes de la phase d'une impulsion laser mise en forme par un DOE binaire en $z_f - 10$ mm (a), z_f (b) et $z_f + 10$ mm (c). L'inclinaison relative des fronts d'onde n'est pas symétrique par rapport au plan focal (z_f). Résultat d'une propagation numérique suivant les lois de Fresnel.

où H désigne la fonction marche ou fonction de Heaviside qui vaut 0 quand son argument est négatif et 1 quand il est positif. La propagation de Fresnel de E_{lame} au foyer d'une lentille sphérique est donnée analytiquement par la transformée de Fourier de ce champ suivant les variables d'espace X et Y [69]. L'éclairement au foyer s'écrit alors :

$$I_{\text{foyer}}(x,y) = \frac{2P}{\pi\omega_x\omega_y} \operatorname{erfi}\left(\frac{x}{\omega_x}\right)^2 \exp\left(-\frac{2x^2}{\omega_x^2}\right) \exp\left(-\frac{2y^2}{\omega_y^2}\right). \quad (2.3)$$

où $\omega_{x,y} = \frac{2f}{k \sigma_{x,y}}$ sont les tailles du faisceau au foyer dans les deux directions transverses, k est le vecteur d'onde du champ électromagnétique considéré, f est la longueur focale de la lentille sphérique et erfi la fonction erreur conventionnelle pour des arguments purement imaginaires et telle que $\operatorname{erfi}(z) = -i \operatorname{erf}(iz)$. Cette expression ne peut pas être simplifiée plus sans approximation. Elle est aussi appelée fonction de Dawson [43]. Smith et al. [159] remarquent qu'en remplaçant la fonction erf par son développement limité à l'ordre 1, on retrouve exactement l'expression analytique d'un mode TEM_{01} à un facteur π près.

La GHOE n'a pas forcément lieu exactement au foyer IR. Au contraire, le milieu de génération est très souvent décalé d'une fraction de la longueur de Rayleigh du faisceau. Pour mieux appréhender les propriétés du champ IR hors foyer, nous avons modélisé sa propagation. Le DOE est modélisé par une marche d'amplitude π suivant la fonction $\arctan(\frac{x}{100x_{\text{max}}})$ où $x_{\text{max}} = 5$ cm et $-5 \text{ cm} < x < 5 \text{ cm}$. Cette fonction est imprimée numériquement sur la phase d'un champ laser gaussien qui est ensuite propagé depuis le DOE jusqu'à une lentille convergente, puis de la lentille jusqu'au voisinage du foyer. Les cartes d'éclairement et de phase présentées en figure 2.4 et 2.5 sont alors obtenues. La carte de phase bidimensionnelle est obtenue après dépliement suivant les méthodes décrites dans [50]. D'après les cartes de la figure 2.4, la comparaison avec le mode TEM_{01} semble pertinente, même si une partie de l'énergie incidente sur le DOE est couplée dans d'autres modes. Cela se traduit par les pics de diffraction de faible intensité autour des deux taches jumelles les plus intenses.

En raison de l'extrême non-linéarité de la GHOE, le mode laser IR n'est en général pas conservé par les harmoniques. C'est ce filtrage en intensité qui

permet d'avoir deux sources de GHOE bien séparées spatialement l'une de l'autre alors même qu'elles sont créées par un seul faisceau laser IR. Soulignons ici que sur la longueur de Rayleigh du foyer IR, l'éclairement dans chaque source est homogène (voir figure 2.4). Par conséquent, l'accord de phase dans chaque source ne pose pas de difficulté particulière.

Pour obtenir des franges d'interférence par somme cohérente de deux fronts d'onde, il faut en premier lieu que ces deux fronts d'onde soient superposés. Pour deux sources données, cela dépend d'une part de la divergence θ de chaque front d'onde et d'autre part de l'angle $\delta\theta$ entre les directions moyennes de propagation de chaque source défini en figure 2.7. Pour ce qui est de la divergence, elle dépend à la fois de l'ordre harmonique et de la trajectoire considérée. Elle est contrôlée par le coefficient de phase $\alpha_q^{\text{traj.}}$ qui donne la pente des variations de la phase d'un ordre harmonique avec l'éclairement de génération [175]. La mention traj. en exposant correspond aux différentes trajectoires électroniques qui peuvent donner lieu à la GHOE dans le modèle SFA. Dans ce travail, il peut s'agir des deux trajectoires les plus courtes, appelées respectivement trajectoire courte (c) pour la trajectoire la plus courte et trajectoire longue (l) pour la deuxième trajectoire la plus courte. $\alpha_q^{\text{traj.}}$ est toujours négatif. $|\alpha_q^l|$ est en général un ordre de grandeur plus grand que $|\alpha_q^c|$ pour les harmoniques du plateau. Il sera donc plus facile d'atteindre le recouvrement spatial des trajectoires longues que des trajectoires courtes et ce quelle que soit l'espèce dans laquelle les harmoniques sont générées. En ce qui concerne la direction moyenne de propagation des harmoniques, elle est donnée par la normale au front d'onde local [9]. Comme le montre la figure 2.6, l'inclinaison relative des fronts d'onde correspond à une valeur de $\delta\theta$ négative en amont du foyer et à une valeur positive de $\delta\theta$ en aval. Cela signifie que les fronts d'onde auront tendance à s'éloigner si le laser est focalisé en amont du jet ($z < 0$ sur la figure 2.7). La GHOE aura alors lieu en faisceau divergent. A l'inverse, les fronts d'onde auront tendance à se rapprocher si la GHOE a lieu en faisceau convergent, c'est-à-dire si le laser est focalisé en aval du jet ($z > 0$ sur la figure 2.7, $z=0$ étant la position du jet). Le recouvrement spatial des fronts d'onde harmoniques en champ lointain doit donc dépendre fortement de la position du plan focal par rapport au gaz de génération, avec un meilleur recouvrement si le laser est focalisé en aval de la cible.

Un autre aspect important de l'obtention de franges d'interférence en champ lointain réside dans la résolution de celles-ci. L'interfrange dans le cas des trous d'Young a pour expression analytique

$$i_q = \frac{\lambda_q D}{a} = \frac{\lambda_0 D}{qa} \quad (2.4)$$

où D est la distance entre les sources et l'écran de détection, a la distance entre les deux sources, λ_q la longueur d'onde du rayonnement harmonique d'ordre q et λ_0 celle de l'IR. Plus les sources sont proches l'une de l'autre, plus l'interfrange est grand et par conséquent plus il est facile de résoudre les franges. A l'inverse, l'interfrange diminue avec l'ordre harmonique. Pour un couple (a, D) donné, il y a donc un ordre harmonique limite au-dessus duquel les franges ne sont plus résolues. Comme le montre la figure 2.4, l'utilisation d'une marche de phase $0 - \pi$ permet d'avoir deux sources séparées l'une de l'autre de deux fois leur largeur à mi-hauteur, ce qui n'est pas loin d'être la *plus petite distance possible*⁵. Avec le motif de DOE décrit dans cette section, les deux sources sont

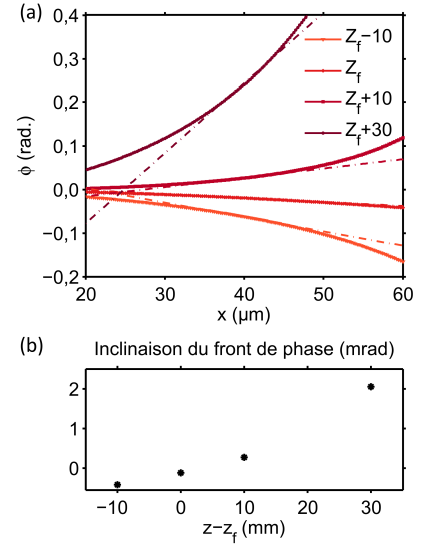


FIGURE 2.6. (a) Traits pleins : front d'onde autour de $y=40 \mu\text{m}$ pour $z_f-10 \text{ mm}$, z_f , $z_f+10 \text{ mm}$ et $z_f+30 \text{ mm}$. Tirets : tangente au front d'onde en $y=40 \mu\text{m}$. (b) Evolution de l'inclinaison du front d'onde en $y=40 \mu\text{m}$ avec z_f .

5. Par *plus petite distance possible*, nous entendons la distance minimale entre les deux sources avant que les zones de génération s'interpénètrent ou bien que de nouvelles zones de génération apparaissent par somme cohérente des deux champs électriques dans des zones où l'éclairement de chacun d'eux séparément n'est pas suffisamment intense pour générer des harmoniques.

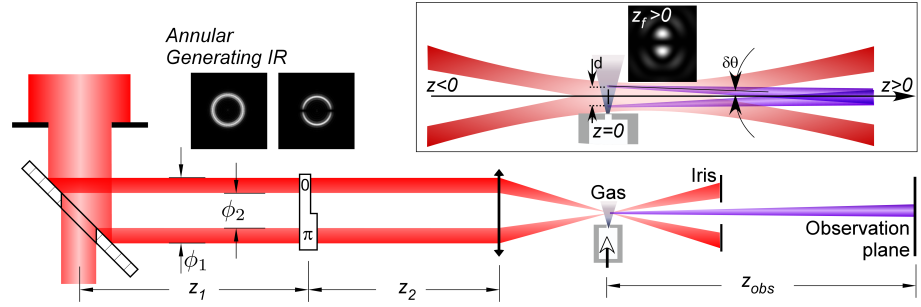


FIGURE 2.7: Dispositif utilisé pour les simulations numériques.

séparées par un 0 d'éclairement sur toute la longueur de Rayleigh (voir les coupes de la figure 2.4), assurant par construction la séparation spatiale totale des deux sources. La taille des foyers IR est supérieure à celle des sources harmoniques. Par ailleurs, les intensités minimales permettant la GHOE croissent avec l'ordre harmonique. La zone émettant les harmoniques les plus basses est donc plus étendue que celle émettant les ordres harmoniques plus hauts. On devrait donc pouvoir, en particulier pour les harmoniques les plus hautes, rapprocher encore un peu les sources. Cependant, le contrôle du profil infrarouge deviendrait alors très délicat et nous nous sommes contentés d'utiliser le masque de phase tel quel.

2.4 Simulation numérique de la GHOE avec un DOE

En section 2.4.1, nous présentons un modèle de GHOE utilisant un DOE binaire pour mettre en forme le faisceau IR. Ceci nous permet de mener des expériences numériques d'interférométrie harmonique en section 2.4.2.

2.4.1 Modèle

Pour mieux comprendre la GHOE en présence d'un DOE binaire et être en mesure d'interpréter les résultats expérimentaux, des simulations numériques ont été réalisées par Thierry Auguste. Le modèle utilisé et les résultats obtenus sont présentés dans la section suivante et dans l'article IV. Pour simuler l'émission macroscopique d'une harmonique d'ordre élevé, L'Huillier et al. [100] ont proposé de résoudre les équations de propagation des champs fondamental \vec{E}_1 et harmoniques \vec{E}_q en se dotant d'un terme source issu d'un modèle pour la GHOE à l'échelle microscopique. Nous nous proposons ici de rappeler les principales étapes de résolution de ces équations sans chercher à être exhaustifs. Plus de détails sont disponibles dans les références [3, 4].

Equations de propagation

Les équations de propagation s'établissent en faisant un certain nombre d'hypothèses : le milieu de propagation est supposé isotrope, homogène, diélectrique, non magnétique et globalement neutre. Une polarisation électrique comprenant un terme linéaire et un terme non linéaire pour décrire l'interaction champ-matière lui est associée. L'efficacité relativement faible de la GHOE permet de négliger les processus de mélange d'ondes entre harmoniques et fondamental ainsi que le transfert d'énergie par déplétion du fondamental vers les harmoniques. La réponse non-linéaire du milieu à la fréquence du fondamental peut alors être négligée et l'équation de propagation du champ laser ne dépend pas des champs harmoniques ni de la polarisa-

tion du milieu aux fréquences harmoniques. Ces équations ne sont plus couplées que par la dépendance de la polarisation non-linéaire du milieu aux fréquences harmoniques vis-à-vis du champ laser et éventuellement par la dispersion électronique induite par l'ionisation du milieu produite par le laser. Pour décrire le champ électrique et la polarisation à la fréquence harmonique q , les approximations paraxiale et d'enveloppe lentement variable sont utilisées. L'approximation paraxiale implique que le champ électrique et la polarisation soient dans le plan ayant pour normale l'axe de propagation du laser et justifie de négliger les dérivées secondes par rapport à la coordonnée de l'axe de propagation. L'approximation d'enveloppe lentement variable implique que le champ électrique et la polarisation évoluent lentement devant la pulsation et la longueur d'onde du champ harmonique. Les équations de propagation des champs fondamental et harmoniques s'écrivent alors :

$$\nabla_{\perp}^2 \vec{E}_1 + 2ik_1^0 \left(\frac{\partial \vec{E}_1}{\partial z} + \frac{1}{v_{g1}} \frac{\partial \vec{E}_1}{\partial t} \right) + 2k_1^0 \delta k_1(x, y, z, t) \vec{E}_1 = \vec{0} \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} \nabla_{\perp}^2 \vec{E}_q + 2ik_q^0 \left(\frac{\partial \vec{E}_q}{\partial z} + \frac{1}{v_{gq}} \frac{\partial \vec{E}_q}{\partial t} \right) + 2k_q^0 \left(\Delta k_q^0(x, y, z, t) + \delta k_q(x, y, z, t) \right) \vec{E}_q = \\ \frac{-q^2 \omega_1^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{P}_q^{NL}(x, y, z, t) \end{aligned} \quad (2.6)$$

où $\nabla_{\perp}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$ est le laplacien transverse, k_1^0 est le vecteur d'onde du champ IR fondamental, k_q^0 celui du champ harmonique d'ordre q , ω_1 la pulsation du champ fondamental et $\delta k_q(x, y, z, t)$ le désaccord de phase local et instantané. Pour raccourcir les temps de calcul, les simulations tiennent compte de la symétrie du problème, qui est cylindrique pour un faisceau gaussien. La marche de phase $0 - \pi$ rompt cette symétrie. Il est alors indispensable de passer du modèle bidimensionnel proposé par L'Huillier et al. [100] à un modèle tridimensionnel comme c'est le cas pour les simulations présentées dans cette thèse. Les Laplaciens qui apparaissent dans les équations (2.5) et (2.6) sont ainsi exprimés en coordonnées cartésiennes et non cylindriques⁶.

En faisant encore l'hypothèse que la polarisation est une fonction locale en temps et dans l'espace du champ électrique fondamental, c'est-à-dire que la réponse du milieu au champ laser infra-rouge en (x, y) dépend uniquement du champ à cet endroit et que cette réponse est instantanée, la polarisation non-linéaire du milieu à la fréquence harmonique s'écrit dans l'approximation du dipôle :

$$\vec{P}_q^{NL}(x, y, z', t') = -e N_a(x, y, z', t') \times \vec{x}_q(x, y, z', t') e^{iq\varphi_1(x, y, z', t')} \quad (2.7)$$

où N_a est la densité atomique de l'espèce de génération considérée, \vec{x}_q la composante harmonique du moment dipolaire et φ_1 est la phase de l'enveloppe du laser de génération calculée en résolvant l'équation de propagation du fondamental. Pour un milieu dilué et un spectre suffisamment étroit, on peut négliger la dispersion des vitesses de groupe. Les harmoniques et le fondamental se propagent alors tous à la même vitesse de groupe et $v_{g1} = v_{gq} = v_g \simeq c$. Dans un référentiel mouvant à la vitesse de groupe des impulsions, c'est-à-dire en effectuant les changements de variable $z' = z$ et $t' = t - \frac{z}{c}$, la solution du pro-

6. Notons qu'en raison de ce passage d'un modèle bidimensionnel à un modèle tridimensionnel, le temps de calcul du champ harmonique en sortie de milieu passe de quelques heures à plusieurs jours avec les ordinateurs dont nous disposons.

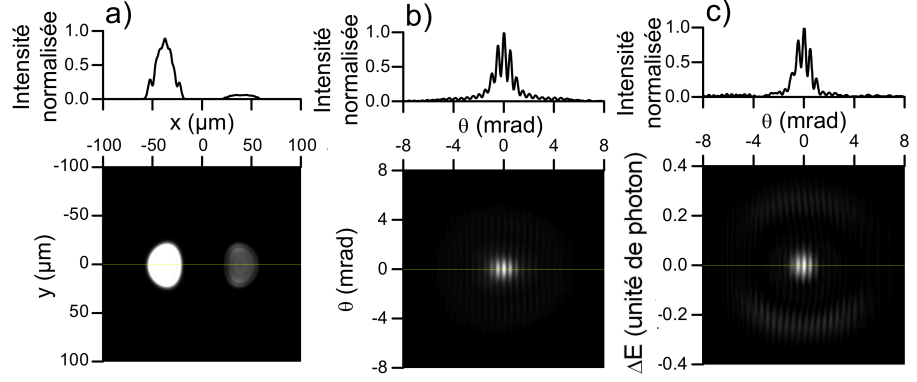


FIGURE 2.8: (a) Carte spatiale de l'éclairement pour une simulation numérique de H_{21} avec une source composée d'argon ($x > 0$) et l'autre de krypton ($x < 0$). Les deux autres cartes montrent les représentations spatio-spatiale (b) et spatio-spectrale (c) du champ lointain résultant du calcul de l'intégrale de Fresnel des sources représentées en (a).

blème quasi-stationnaire est obtenue en résolvant les équations suivantes :

$$\nabla_{\perp}^2 \vec{E}_1 + 2ik_1^0 \left(\frac{\partial \vec{E}_1}{\partial z'} \right) + 2k_1^0 \delta k_1(x, y, z', t') \vec{E}_1 = \vec{0} \quad (2.8)$$

$$\nabla_{\perp}^2 \vec{E}_q + 2ik_q^0 \left(\frac{\partial \vec{E}_q}{\partial z'} \right) + 2k_q^0 \left(\Delta k_q^0(x, y, z', t') + \delta k_q(x, y, z', t') \right) \vec{E}_q = \frac{-q^2 \omega_1^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{P}_q^{NL}(x, y, z', t') \quad (2.9)$$

Pour résoudre ces équations, il faut encore se doter d'un dipôle harmonique modélisant le terme source \vec{P}_q^{NL} . Pour les gaz atomiques, le modèle utilisant l'approximation des champs forts (SFA) proposé par Lewenstein et al. [99] est utilisé pour calculer le dipôle harmonique pour chaque éclaircissement intervenant dans la simulation, à savoir pour chaque cycle à l'intérieur de l'enveloppe temporelle, mais aussi pour les éclaircissements induits par le profil spatial du faisceau. En pratique, le dipôle est échantillonné pour 250 éclaircissements différents entre 0,3 et $1,4 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$. Cette approximation adiabatique, valable pour une bande spectrale suffisamment étroite, permet d'ignorer les effets liés à la phase de la porteuse. Pour chaque éclaircissement considéré, le dipôle harmonique n'est calculé que sur un cycle laser, afin de ne conserver que les deux premières trajectoires électroniques (la courte et la longue), les autres trajectoires ne contribuant pas en général à la GHOE. Les détails sur le calcul du dipôle harmonique se trouvent dans [99], les détails sur l'aspect numérique dans l'article I.

Représentation de l'émission harmonique en champ lointain

La résolution des équations de propagation donne accès au champ harmonique en sortie du milieu de génération. Un exemple de champ harmonique en sortie de milieu est présenté en figure 2.8 (a). Pour simuler les résultats expérimentaux et révéler les figures d'interférence, il faut encore propager cette émission en champ lointain. Deux représentations sont possibles : la représentation spatio-spatiale, illustrée par la figure 2.8 (b), et la représentation spatio-

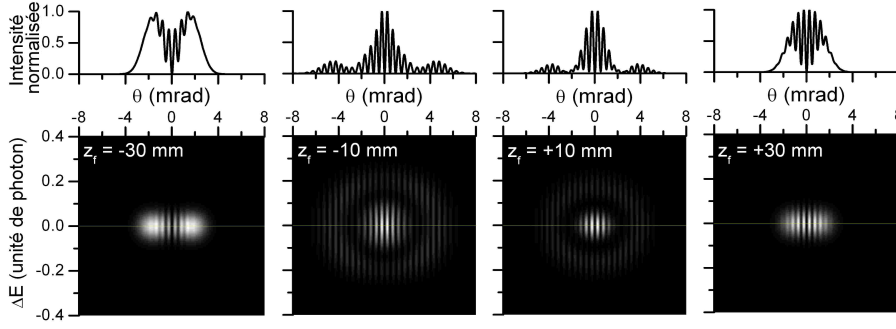


FIGURE 2.9: Représentation spatio-spectrale en champ lointain de H_{21} générée dans l'argon pour $z_f = -30$ mm, $z_f = -10$ mm, $z_f = +10$ mm et $z_f = +30$ mm.

spectrale, illustrée par la figure 2.8 (c). La première est obtenue par propagation de Fresnel du champ harmonique en sortie de milieu sur une distance z_{obs} , puis son intégration temporelle et s'écrit :

$$\begin{aligned} I_{ch.l.}(X,Y) &= \int \left| E_q^{ch.l.}(X,Y,t) \right|^2 dt \\ &= \int \left| \iint E_q^{ch.p.}(x,y,t) e^{-k_q^0 \frac{Xx+Yy}{z_{\text{obs}}}} dx dy \right|^2 dt \end{aligned} \quad (2.10)$$

où *ch. l.* est l'abréviation de champ lointain, c'est-à-dire le plan du détecteur et *ch. p.* celle de champ proche, c'est-à-dire le plan en sortie de milieu. Cette représentation correspond à l'isolement d'un ordre harmonique par exemple à l'aide d'un miroir multi-couche et à sa propagation libre. Aucune image expérimentale de ce type n'est présentée dans ce travail. La seconde représentation est plus proche des expériences réalisées en résolvant spectralement les harmoniques avec un réseau cylindrique à pas variable : dans la direction transverse contenue dans le plan d'incidence, un tel réseau focalise les harmoniques spatialement et les disperse spectralement. Dans la direction transverse sagittale, normale au plan d'incidence [188], les rayonnements sont simplement reflétés et se propagent librement. Cette représentation correspond à une transformée de Fourier temporelle et une intégration spatiale suivant la direction transverse contenue dans le plan d'incidence du réseau et peut s'écrire :

$$I_{ch.l.}(X,\omega) = \left| \mathcal{F} \left\{ \int E_q^{ch.l.}(X,Y,t) dY \right\} \right|^2, \quad (2.11)$$

2.4.2 Expériences numériques

Principes de base

Les expériences numériques sont réalisées en résolvant les équations de propagation avec un champ électrique fondamental ayant les propriétés d'un faisceau laser IR modèle qui correspond au laser LUCA :

- enveloppe temporelle gaussienne de largeur à mi-hauteur 50 fs
- enveloppe spatiale gaussienne de largeur à mi-hauteur 32,4 mm à $\frac{1}{e^2}$
- iris de 15 mm, réflexion sur un miroir troué de diamètre intérieur 10 mm
- lentille de focale 1 m induisant un éclairement pic de $1,4 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$

Le profil de densité du jet de gaz est modélisé par une lorentzienne tronquée d'une largeur à mi-hauteur L et de largeur totale $2L$, c'est-à-dire tronquée

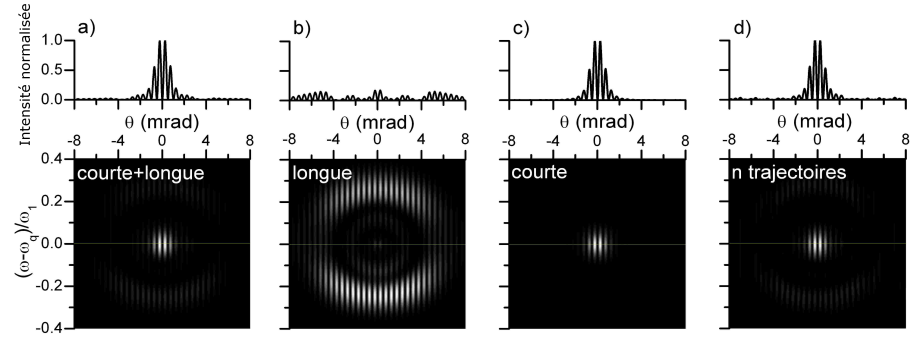


FIGURE 2.10: Représentation spatio-spectrale en champ lointain de H_{21} simulée en $z_f = 0$ avec (a) le dipôle à deux trajectoires (courtes et longues), (b) le dipôle réduit aux trajectoires longues, (c) le dipôle réduit aux trajectoires courtes et (d) le dipôle complet.

à 20 % de la densité initiale. Son expression analytique est :

$$N_a(z,0) = \frac{N_0}{1 + \frac{z^2}{L^2}} \text{ pour } |z| < L, \quad (2.12)$$

$$N_a(z,0) = 0 \text{ sinon}$$

où N_0 est la densité maximale. Pour simuler l'expérience de façon réaliste, on choisit $L = 500 \mu\text{m}$ et $N_0 = 3,5 \times 10^{17} \text{ atomes.cm}^{-3}$ (pression de 10 Torr).

Si les dipôles harmoniques pour les gaz mono-atomiques sont aujourd'hui bien tabulés, il n'en est pas de même pour les molécules. Aucun modèle théorique ne permet actuellement de reproduire de façon complètement satisfaisante les expériences de spectroscopie moléculaire hautement non-linéaire. L'influence du potentiel [65, 154, 156, 160] ou celle de différentes orbitales [123, 157] sont toujours l'objet d'études. Par ailleurs la polarisabilité des molécules dépend de l'angle d'alignement, ce qui peut influencer sur l'accord de phase des harmoniques. C'est pourquoi les expériences numériques présentées dans la suite de ce texte concernent toutes des gaz mono-atomiques. Par ailleurs, il est possible de simuler la GHOE avec un dipôle complet incluant toutes les trajectoires. Cependant en comparant la figure 2.10 (a) avec la figure 2.10 (d), on s'aperçoit que les trajectoires plus longues que les deux premières ne contribuent pas en général à la GHOE et leur seul effet est de brouiller légèrement la figure d'interférence. Dans la suite, toutes les simulations sont faites avec un dipôle ne prenant en compte que les deux premières trajectoires.

Influence de la géométrie de focalisation

La figure 2.9 montre la représentation spatio-spectrale en champ lointain de H_{21} générée avec le dipôle de l'argon pour différentes positions du plan focal par rapport au jet de gaz. La longueur focale est 1 m. De $z_f = -10 \text{ mm}$ à $z_f = +10 \text{ mm}$, des franges d'interférence bien contrastées sont visibles. En $\theta = 0$, c'est-à-dire sur l'axe de propagation du laser, et sur toute largeur spectrale de H_{21} , la frange est sombre. Ce constat est vrai quel que soit la position du jet par rapport au plan focal. Cela vient du fait que les deux sources génèrent des harmoniques en opposition de phase.

En $z_f = -30 \text{ mm}$, la zone où les rayonnements issus des deux sources interfèrent est confinée autour de $\theta = 0$. Il convient en premier lieu de remarquer que l'éclairement de génération en $z_f = -30 \text{ mm}$ est si faible que H_{21} est dans la coupure, dont l'abréviation dans la suite du texte sera cp . $|a_{21}^{cp}|$ est plus

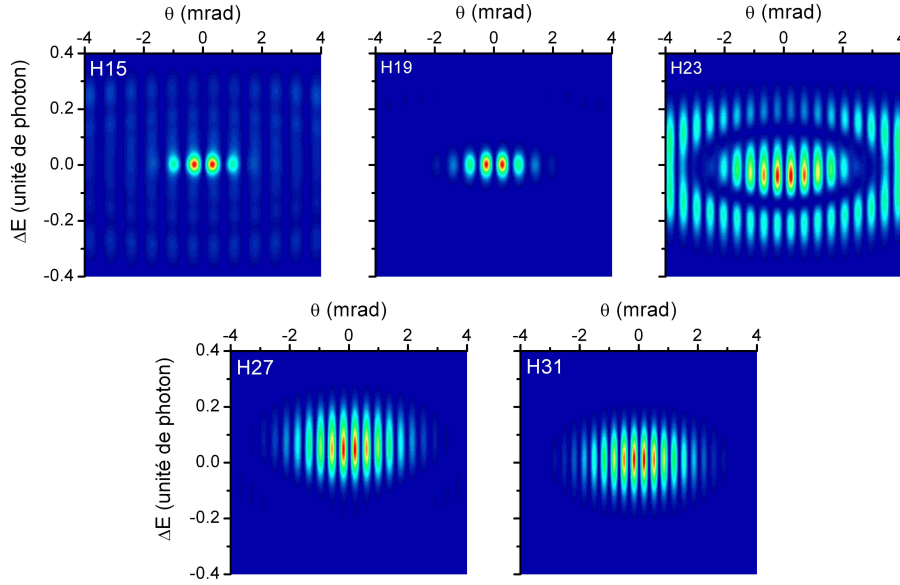


FIGURE 2.11: Représentation spatio-spectrale du champ lointain pour H_{15} , H_{19} , H_{23} , H_{27} et H_{31} générées dans l'argon en $z_f = 0$. L'ionisation du milieu de génération est prise en compte dans ces simulations.

grand que $|\alpha_q^c|$. Par conséquent, les harmoniques générées dans la coupure sont plus divergentes que celles associées aux trajectoires courtes. Il devrait donc être plus facile de réaliser le recouvrement en champ lointain des rayonnements issus des deux sources lorsque celles-ci sont générées dans la coupure. Pour expliquer cette absence de recouvrement, il faut donc évoquer la direction moyenne de propagation des deux sources $\delta\theta$. Comme mentionné en section 2.3.3, elle a tendance à laisser diverger les deux sources l'une de l'autre. C'est cet effet qui domine ici.

Influence des différentes trajectoires

Pour la gamme $z = -10$ mm à $z = +10$ mm, deux zones de la représentation spatio-spectrale peuvent être clairement distinguées sur la figure 2.9, à savoir un disque intense centré sur les axes optique et fréquentiel et un anneau moins intense. Ces deux zones font écho aux deux trajectoires mentionnées précédemment. Les études de l'influence de la phase initiées par Salières et al. [146], ainsi que d'autres études [9, 126, 148, 196] ont permis d'établir que les trajectoires courtes sont bien collimatées et peu modulées spectralement. Cela est lié à la valeur de $|\alpha_q^c|$ relativement faible. Ces trajectoires dominent la GHOE dans une zone centrée sur l'axe de propagation du laser et leur spectre est étroit. Les trajectoires longues, elles, sont très divergentes et modulées spectralement. D'après Salières et al. [146] et Balcou et al. [9], la zone du foyer où l'accord de phase de ces trajectoires est bon, a déjà une forme d'anneau. Aussi bien dans la représentation spatiale-spatiale que spatio-spectrale, ces trajectoires dominent la GHOE dans une zone ayant une forme d'anneau. Pour conforter cette hypothèse, on simule la GHOE en ne conservant que la trajectoire longue du dipôle de H_{21} . Le résultat pour $z_f = 0$ est présenté en figure 2.10. Le DOE ne change donc pas cette répartition des trajectoires courte et longue en disque intense et anneau moins intense.

Toutes les simulations qui suivent sont effectuées pour un jet de gaz situé dans le plan focal de la lentille de génération ($z_f = 0$). La figure 2.11 présente l'évolution des figures d'interférence avec l'ordre harmonique pour des har-

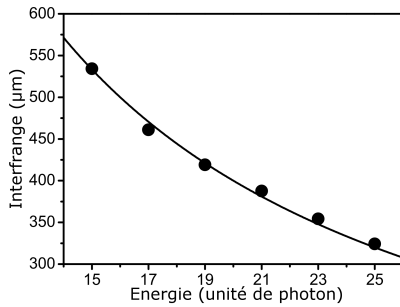


FIGURE 2.12. Les points reportent l'interfrange mesurée sur les cartes d'intensité simulées numériquement pour les différents ordres harmoniques. La courbe représente l'interfrange attendue dans le cas des trous d'Young : $i = \frac{\lambda z_{\text{obs}}}{d}$ avec $d = 80 \mu\text{m}$ et $z_{\text{obs}} = 80 \text{ cm}$.

moniques dans le plateau (H_{15} , H_{19} et H_{23}) et d'autres dans la coupure (H_{27} et H_{31}), pour $1,4 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$. Là encore, les deux zones en forme de disque et d'anneau sont bien identifiables et pour $\theta = 0$ une frange sombre s'étend sur toute la largeur spectrale de l'harmonique, quelque soit l'ordre considéré. Ces simulations permettent aussi de vérifier que l'interfrange des interférences suit la formule établie pour les trous d'Young comme le montre la figure 2.12. A l'intérieur d'un ordre harmonique, la valeur de l'interfrange ne varie pas spectralement et est identique pour les trajectoires courtes et longues.

2.4.3 Introduction d'une dissymétrie entre les deux sources

Simulations numériques avec deux dipôles

Dans ce paragraphe, nous essayons d'établir un lien entre la phase du dipôle microscopique et la position des franges en champ lointain. Tant que le dipôle est rigoureusement le même pour les deux sources, aucun déphasage n'est attendu. Jusqu'ici les simulations ont toujours montré une frange sombre en $\theta = 0$, ce qui est compatible avec deux sources générées avec le même dipôle et en opposition de phase. Dans les expériences de spectroscopie moléculaire que l'on souhaite interpréter, la phase du dipôle est modulée par la distribution angulaire des molécules. En l'absence de dipôle théorique satisfaisant pour reproduire ces modulations, nous avons choisi le dipôle du krypton comme partenaire de l'argon. Plusieurs raisons ont guidé ce choix : le krypton est un gaz mono-atomique dont le dipôle est bien tabulé. Son énergie de première ionisation est relativement proche de celle de l'argon ($I_p^{\text{Ar}} = 15,76 \text{ eV}$ et $I_p^{\text{Kr}} = 14,00 \text{ eV}$). Cette proximité des I_p est très importante pour que la GHOE soit possible dans des conditions voisines pour les deux gaz simultanément. Il faut également que les éclaircissements de saturation soient suffisamment proches l'un de l'autre pour que les mêmes ordres harmoniques soient générés avec une intensité comparable et que le contraste des franges soit aussi bon que possible. Enfin l'argon est l'atome partenaire de l'azote ($I_p^{\text{N}_2} = 14,53 \text{ eV}$) et le krypton celui du dioxyde de carbone ($I_p^{\text{CO}_2} = 13,8 \text{ eV}$) qui sont les deux principaux gaz moléculaires qui ont été étudiés au cours de cette thèse.

La figure 2.13 représente les interférences résultant de la somme cohérente de l'émission issue d'une source générée avec le dipôle harmonique de l'argon, avec l'émission issue de l'autre source générée avec le même champ électrique, mais avec le dipôle du krypton, pour différents ordres harmoniques. Pour arriver numériquement à ce résultat, on effectue tour à tour les simulations précédentes pour l'argon et le krypton. La somme cohérente des moitiés restantes, représentée en figure 2.8 (a), est alors propagée en champ lointain. Deux propriétés de cette carte d'intensité sont immédiatement visibles : les franges sont spectralement courbées et en $\theta = 0$, la frange sombre a laissé place à une frange brillante. Ce décalage est bien visible sur la figure 2.14 où sont reportées les coupes en $\omega = 0$ pour le cas du dipôle de l'argon pour les deux sources (en gris) et celui des deux dipôles différents (en noir). Changer le dipôle d'une des deux sources a donc un effet visible sur l'observation en champ lointain. Mais peut-on relier la déviation observée à la phase du dipôle microscopique ?

Pour répondre à cette question, nous avons répété ces simulations pour H_{15} à H_{23} et, sur les représentations spatio-spectrales de ces émissions, nous avons déterminé :

- pour les trajectoires courtes, les déphasages associés aux déviations observées à la fréquence harmonique centrale et sur l'axe optique,
- et pour les trajectoires longues, les déphasages observés sur l'axe optique, mais à une fréquence non-centrale déterminée par le maximum

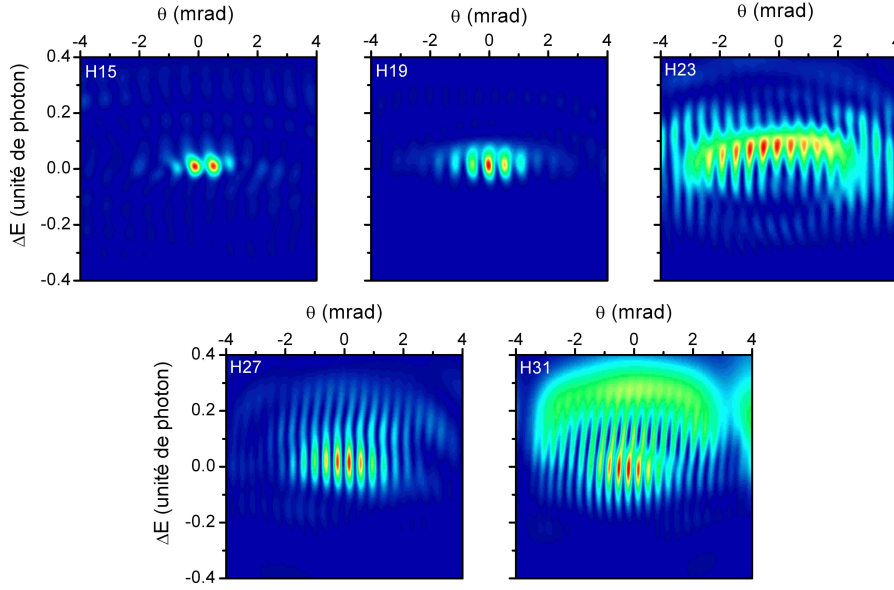


FIGURE 2.13: Représentation spatio-spectrale en champ lointain de H_{15} , H_{19} , H_{23} , H_{27} et H_{31} résultant de la somme cohérente des simulations de GHOE dans l'argon pour une source, et dans le krypton pour l'autre source. L'ionisation du milieu de génération est prise en compte dans ces simulations.

de l'anneau associé avec les trajectoires longues.

Les résultats obtenus sont présentés en figure 2.15 (a) pour les trajectoires courtes et en figure 2.15 (b) pour les trajectoires longues. Pour chaque famille de trajectoires, nous avons comparé ces valeurs avec la différence de phase totale entre le dipôle de l'argon et celui du krypton, notée $\Delta\varphi_q$. Comme nous avons utilisé des dipôles hydrogénéiques pour les moments dipolaires de transition des deux gaz, l'étape de recombinaison ne contribue pas à la différence de phase. Il reste donc uniquement la différence de phase de l'action quasi-classique : $\Delta\varphi_q = \Delta\Theta_s \simeq -\Delta I_p \tau_s$.

Ces différences de phase théoriques ont été calculées pour différents éclairagements⁷ et les résultats de ces calculs sont reportés sous forme de courbes sur les figures 2.15 (a) et (b). On voit alors clairement que, pour les trajectoires courtes, il y a un décalage entre ces courbes théoriques et les disques pleins, qui correspondent à des simulations macroscopiques tenant compte de l'ionisation du milieu. L'éclairage de saturation du krypton est en effet suffisamment faible pour que l'ionisation affecte la GHOE. En effectuant à nouveau les mêmes simulations, mais en coupant cette fois-ci l'ionisation du milieu de génération, on obtient les disques vides qui présentent un bien meilleur accord avec les courbes théoriques que les disques pleins. Notons que la comparaison des résultats obtenus avec et sans ionisation permet de déterminer la contribution de l'ionisation à la phase mesurée. Cette contribution est à peu près constante avec l'ordre harmonique et du même ordre de grandeur pour les trajectoires courtes et longues, dans la gamme spectrale étudiée. Enfin, l'éclairage qui correspond le mieux aux décalages simulés est $I = 1,3 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$, ce qui est en accord avec l'idée que l'éclairage de génération *effectif* est lé-

7. En effet, la GHOE a souvent lieu pour un éclairage *effectif* inférieur à la valeur pic en raison d'effets macroscopiques. L'accord de phase des harmoniques n'a pas lieu uniquement pour la valeur pic de l'éclairage et il convient de moyenner celui-ci sur l'ensemble de la zone où la GHOE a lieu pour obtenir une bonne idée de la valeur de l'éclairage *effectif* de GHOE pour un ordre harmonique et une trajectoire donnés. Pour affiner cette estimation, on peut envisager de pondérer cette moyenne par l'intensité harmonique au foyer.

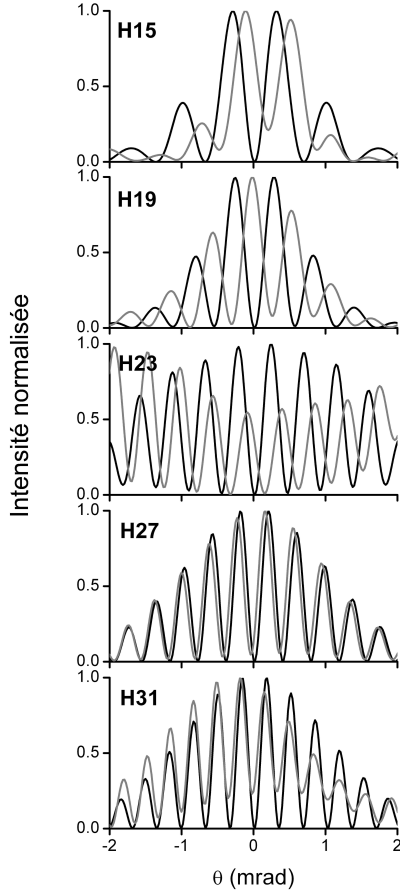


FIGURE 2.14. Profils en $\omega=0$ de H_{15} à H_{31} de 4 en 4 pour deux sources générant dans l'argon (courbes noires, extraites de la figure 2.11) et pour une source générant dans l'argon et l'autre dans le krypton (courbes grises, extraites de la figure 2.13)

gèrement inférieur à l'éclairement pic.

De la même façon que pour les trajectoires courtes, les résultats obtenus pour les trajectoires longues sont encadrés dans un faisceau de courbes qui correspondent à des différences de phase $\Delta\varphi_q$, calculées pour différents éclairagements de génération. Le résultat principal est que l'éclairement pour lequel $\Delta\varphi_q$ est le plus proche des déphasages mesurés grâce aux simulations est $I=0,9\times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ dans le cas des trajectoires longues (simulations en l'absence d'ionisation). Les simulations sont donc compatibles avec un éclairage *effectif* beaucoup plus faible pour les trajectoires longues que pour les trajectoires courtes. Cette idée est également cohérente avec le fait que l'accord de phase des trajectoires longues a lieu hors axe, là où l'éclairement du faisceau laser est plus faible [9, 146]. Cependant, rien ne prouve que cette hypothèse soit nécessaire et peut-être existe-t-il d'autres effets qui expliquent cette différence d'éclairement. Ce détail de logique a son importance notamment en ce qui concerne la spectroscopie moléculaire hautement non-linéaire et la GHOE dans les molécules, où un effet d'éclairement peut être relié à des contributions multi-orbitales et donc à des dynamiques électroniques attosecondes. Pour lever cette ambiguïté, il faudrait être capable de déterminer l'expression analytique des couplages spatio-spectraux ayant lieu au foyer lors de la GHOE, mais cela est en dehors du cadre de cette thèse.

Ce bon accord entre simulation et théorie est assez remarquable : il confirme que la phase du dipôle SFA de la trajectoire courte se retrouve dans le signal macroscopique et n'est quasiment pas affectée par les effets de propagation, hors ionisation. Par ailleurs, nous confirmons ainsi que notre dispositif interférométrique est tout à fait adapté pour les expériences de spectroscopie hautement non-linéaire de phase. Cependant la simulation numérique à deux dipôles est très difficile à transposer expérimentalement : réussir à obtenir deux cibles de gaz pur différent éloignées l'une de l'autre de moins de $80 \mu\text{m}$ est un défi expérimental difficile à relever. Pour cette expérience, il serait sans doute plus facile de revenir vers l'interféromètre proposé par Dobosz et al. [40].

S'il est plus aisé expérimentalement de moduler la phase du dipôle harmonique dans une source par alignement moléculaire plutôt qu'en changeant de gaz, les différences entre les deux types d'expérience ne s'arrêtent pas là. En ayant choisi une cible ayant un I_p différent plutôt qu'une cible avec le même I_p et une différence de phase dans le dipôle de recombinaison, nous avons modifié substantiellement le problème. En effet pour une harmonique du plateau, plus I_p est grand, plus $|\alpha_q^c|$ est faible et les deux sources n'ont alors plus ni la même divergence, ni la même auto-modulation de phase temporelle intrinsèque à la GHOE. Ces deux effets apparaissent sur les interférences de la figure 2.13, l'un sur la courbure spectrale des franges, l'autre sur leur périodicité variable.

Le premier effet reflète une variation de la différence de phase en fonction de l'éclairement de génération ou bien une auto-modulation de phase différente dans les deux sources. Ces deux contributions sont certainement présentes dans le cas étudié. En effet, d'une part les émissions issues des deux sources présentent des bandes spectrales légèrement différentes. D'autre part, comme on peut le voir sur la figure 2.15 a, la différence de phase entre les deux gaz est fonction de l'éclairement de génération.

Le second effet, qui est le pendant spatial de cette courbure spectrale, reflète la différence de divergence des deux sources. Sur la figure 2.14, on voit très clairement pour H_{15} que, pour les interférences obtenues avec deux sources de milieux non-linéaires différents, l'interfrange varie avec θ pour la fréquence pic de l'harmonique. Une idée de la façon analytique d'aborder ce problème basée sur deux champs électriques issus de sources ponctuelles

ayant une divergence différente est décrite ici. On écrit le champ lointain dû à chaque gaz :

$$E_{gaz}(x, y, z) = \frac{E_{0,gaz}}{z - z_{gaz}} e^{i[k(z - z_{gaz}) + \frac{k}{2} \frac{(x - x_{gaz})^2}{z - z_{gaz}} + \frac{k}{2} \frac{(y - y_{gaz})^2}{z - z_{gaz}} + \phi_{gaz}]} \quad (2.13)$$

où l'indice $_{gaz}$ désigne soit l'argon, soit le krypton. En considérant $x_{Ar} = -x_{Kr} = \delta x$, $z_{Ar} = z_0 + \delta z$ et $z_{Kr} = z_0 - \delta z$, l'éclairement en champ lointain résultant de la superposition cohérente des deux champs s'écrit :

$$I = \frac{E_{0,Ar}^2}{(z - z_0)^2} + \frac{E_{0,Kr}^2}{(z - z_0)^2} + 2 \frac{E_{0,Ar} E_{0,Kr}}{(z - z_0)^2} \cos(\phi(x)) \quad (2.14)$$

avec un développement limité de $\phi(x)$ à l'ordre 1 en $\frac{\delta z}{z - z_0}$ donné par :

$$\phi(x) = \phi_{Ar} - \phi_{Kr} - 2k\delta z + \frac{k\delta x^2 \delta z}{(z - z_0)^2} - \frac{2k\delta x}{z - z_0} x + \frac{k\delta z}{(z - z_0)^2} x^2 + o\left(\frac{\delta z}{z - z_0}\right). \quad (2.15)$$

La fréquence spatiale locale $K_i(x) = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\partial \phi}{\partial x}$ s'écrit comme suit :

$$K_i(x) = -\frac{2k\delta x}{z - z_0} + \frac{2k\delta z}{(z - z_0)^2} x \quad (2.16)$$

C'est la partie linéaire de $K_i(x)$ qui est responsable de la dérive de fréquence spatiale de l'interfrange pour une composante spectrale. Le même type d'expression analytique pourrait être obtenu pour rendre compte des effets d'auto-modulation de phase sur l'évolution spectrale de la différence de phase entre les deux sources. Pour cela il faudrait effectuer la transformée de Fourier de la dépendance en temps du champ électrique suivant :

$$E_{gaz}(t) = E_{0,gaz}(t) \exp \left[-i \sigma_{gaz} I_0 \left(1 - \frac{t^2}{\tau^2} + o\left(\frac{t^2}{\tau^2}\right) \right) \right] \quad (2.17)$$

En dépit de ces effets de propagation et de construction du champ harmonique, nous avons montré qu'il est possible d'isoler une zone de la représentation spatio-spectrale qui donne accès à une différence de phase égale à celle prédite par la théorie SFA pour un éclairement *effectif* légèrement plus faible que l'éclairement pic pour les trajectoires courtes.

Il serait pertinent d'effectuer des simulations numériques avec les dipôles issus des différentes théories de la GHOE dans les molécules (QRS [92, 101], eikonal-Volkov [156], multi-orbitaire [123, 157],...) afin de tester leur validité directement sur les résultats expérimentaux. Si on pense notamment à la théorie selon laquelle plusieurs orbitales moléculaires peuvent être impliquées dans la GHOE, les différences d' I_p entre orbitales et les seuils d'éclairement à partir desquels ces orbitales sont couplées, dessinent un dipôle inhabituel pour lequel l'accord de phase n'est pas trivial. Dans le cas d'une théorie mono-orbitaire comme celle des interférences à deux centres proposées par Lein [94], le dipôle microscopique est marqué par un saut de phase de π pour un couple (q, θ_{al}) donné. Ce saut de phase uniquement lié au dipôle de recombinaison résiste-t-il à l'accord de phase comme Jin et al. [73] le prétendent ? La réponse à ces questions est en dehors du cadre de cette thèse, mais elles pourraient être résolues dans les années à venir et les simulations reprises dans ce cadre plus réaliste.

2.5 Mise en œuvre expérimentale sur LUCA et AUORE

Nous avons réalisé des expériences correspondant aux simulations précédentes, sur deux lasers présentant des caractéristiques similaires. Sur le laser

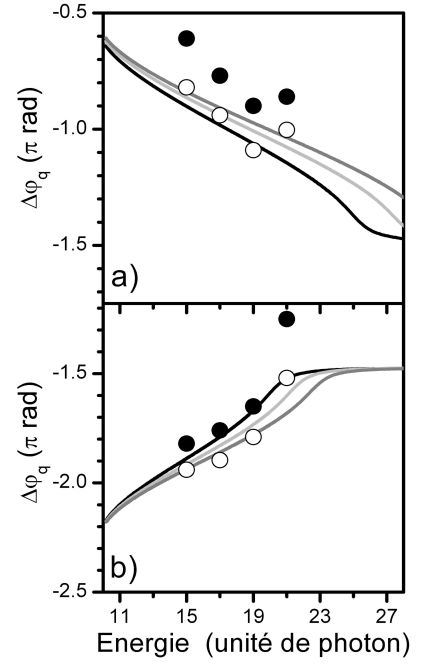


FIGURE 2.15. Différence de phase entre l'émission harmonique dans l'argon et celle dans le krypton telle que mesurée sur les figures d'interférence en champ lointain simulées pour les trajectoires courtes (a) et longues (b). Les ronds pleins reportent les déphasages mesurés sur les figures d'interférences en représentation spatio-spectrale lorsque l'ionisation est prise en compte. Les ronds vides correspondent aux mêmes mesures faites sur les représentations spatio-spectrales lorsque l'ionisation n'est pas prise en compte. Les courbes correspondent aux différences de phase théoriques calculées par le modèle SFA pour différents éclairements de génération. (a) Pour les trajectoires courtes, $I = 1,1 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ (noir), $1,3 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ (gris clair) et $1,45 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ (gris foncé). (b) Pour les trajectoires longues, $I = 0,5 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ (noir), $0,7 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ (gris clair) et $0,9 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ (gris foncé)

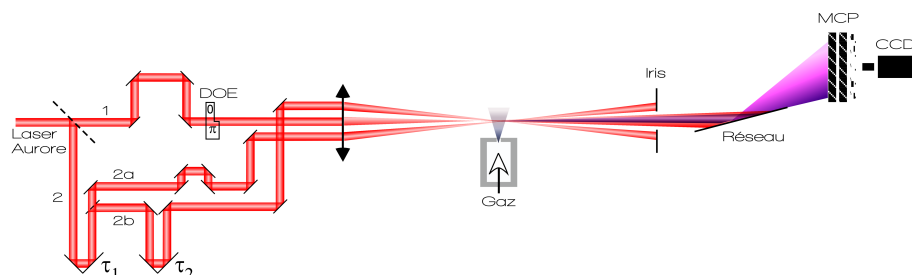


FIGURE 2.16: Dispositif expérimental utilisé pour l'interférométrie à deux sources avec le laser AURORE. L'ouverture du faisceau de génération (1) est ajustée à l'aide d'un iris. Deux faisceaux de pompe (2a et 2b) sont disponibles. Ils peuvent être utilisés pour l'alignement moléculaire répétitif à deux impulsions comme c'est le cas en section 2.7.2 ou bien pour exciter un réseau d'alignement dans une des deux sources, comme c'est le cas pour les expériences de type HIPSTER présentées au chapitre 4. Le jet utilisé est une vanne Even-Lavie. Par rapport au dispositif utilisé avec le laser LUCA, le système d'imagerie est positionné directement après la chambre de génération, ce qui simplifie considérablement l'alignement du faisceau.

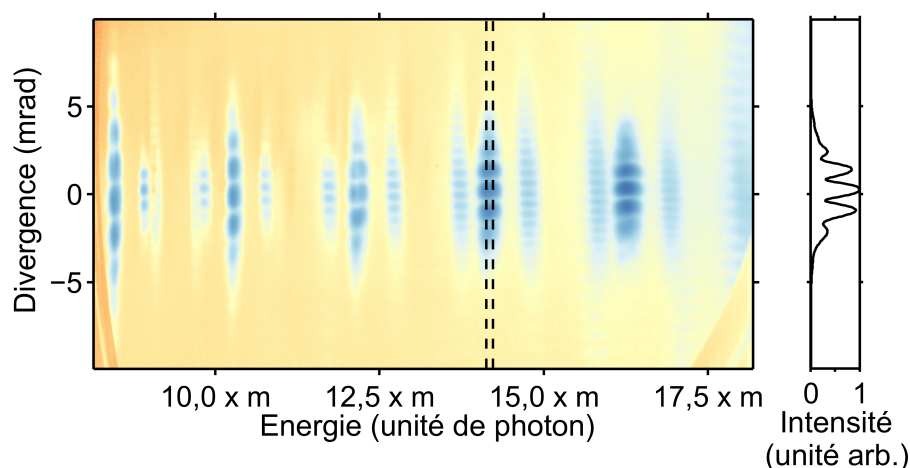


FIGURE 2.17: Image expérimentale en échelle logarithmique des franges d'interférence obtenues par GHOF dans l'hexafluorure de soufre en utilisant un DOE pour créer deux sources. A l'ordre de diffraction $m=1$ du réseau, les harmoniques H_9 à H_{17} sont visibles. A l'ordre $m=2$, apparaissent H_{19} à H_{35} . Enfin à l'ordre $m=3$, H_{29} , H_{31} et H_{35} sont à nouveau visibles. H_{33} est cachée par H_{11} au premier ordre de diffraction du réseau. Plus généralement, tous les ordres harmoniques multiples impairs de 11 sont diffractés à l'ordre de diffraction m dans une même direction. Le profil de H_{15} intégré sur $\Delta\omega = 0,2\omega_0$ et normalisé à son maximum est présenté dans l'encart de droite. Image obtenue avec le laser AURORE en collaboration avec Y. Mairesse, V. Blanchet et A. Ferré.

LUCA, nous avons développé l'interférométrie optique à DOE dans l'objectif de combiner des mesures de phase résolue en angle d'alignement avec des mesures de phase résolues en énergie par RABBIT. Ces expériences sont l'objet du chapitre 3. Sur le laser AUORE, nous souhaitons en collaboration avec Y. Mairesse, V. Blanchet et A. Ferré, bénéficier du taux de répétition élevé et de la qualité d'alignement moléculaire offert par la vanne Even-Lavie. Dans cette section, nous décrivons successivement le dispositif expérimental, les premiers résultats, la calibration du spectromètre de photon et une étude du recouvrement spatial en champ lointain des émissions issues des deux sources, en fonction de la position du foyer par rapport au milieu de génération. L'analyse fine des résultats fait l'objet de la section 2.6. Pour illustrer ces premiers résultats expérimentaux, nous avons utilisés des données glanées au fil des expériences dans différents gaz de génération.

2.5.1 Montage Optique

Les expériences menées au CEA-Saclay ont été réalisées sur le laser LUCA dont les caractéristiques ont déjà été décrites en section 2.4.2. Ajoutons par rapport à ce qui a déjà été dit que 35 mJ sont disponibles après le filtrage spatial [49] et le dernier étage de compression. Les expériences menées au CELIA ont été réalisées sur le laser AUORE dont les caractéristiques sont les suivantes :

- 10 mJ par impulsion
- 25 fs
- taux de répétition de 1 kHz
- bande spectrale centrée à 800 nm.

Les dispositifs expérimentaux utilisés sur les lasers LUCA et AUORE sont très similaires. Le dispositif expérimental utilisé sur le laser AUORE est décrit en figure 2.16.

Une partie du faisceau laser incident est prélevée à l'aide d'une lame séparatrice pour servir de pompe, tandis que l'autre partie servira de sonde par GHOE. C'est dans ce deuxième faisceau que le DOE est placé. Ce DOE est une lame de phase $0-\pi$ à 800 nm achetée auprès de SILIOS technologies avec un traitement anti-reflet à 800 nm. Le faisceau de pompe⁸ passe par une ligne à retard permettant d'ajuster le retard entre la pompe et la sonde avant d'être recombinaison avec le faisceau de sonde par le biais d'un miroir troué : la sonde passe par le trou tandis que la pompe est réfléchi sur le bord du miroir. Les deux faisceaux sont alors focalisés par la même lentille sphérique de 50 cm de focale, dans le jet de gaz émanant de la vanne Even-Lavie. Les deux faisceaux sont presque parallèles quand ils arrivent sur la lentille, le petit angle résiduel entre les deux faisceaux permettant de ne recouvrir qu'une seule des deux taches focales du faisceau de sonde.

L'éclairement au foyer est régulé dans chaque bras par l'intermédiaire d'iris. Ils permettent également d'ajuster les tailles respectives des foyers, afin de n'initier la rotation des molécules que dans une des deux zones de génération. L'éclairement au foyer du faisceau de pompe est estimé à $0,5 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$, tandis que celui du faisceau de sonde varie entre 0,7 et $1,2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$.

Les harmoniques sont dispersées spatialement en champ lointain par un réseau cylindrique à pas variable de la marque Hitachi, dont le fonctionnement est décrit par Kita et al. [80]. Il est disposé environ 50 cm après le plan focal de la lentille de génération. Des galettes de micro-canaux couplées avec

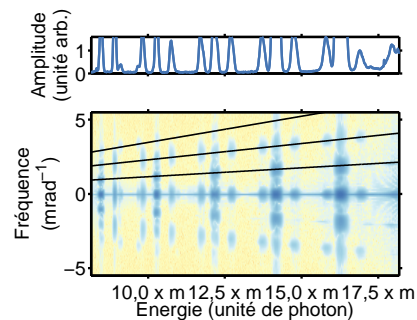


FIGURE 2.18. Carte du module de la transformée de Fourier suivant la dimension spatiale de la figure 2.17 en échelle logarithmique. La calibration du spectre est valable pour les trois premiers ordres m de diffraction du réseau visibles sur cette image. Les trois droites noires relient entre eux les pics satellites des harmoniques d'un même ordre de diffraction du réseau. L'encart du haut montre le spectre harmonique obtenu à partir de la carte. Pour augmenter la visibilité des ordres 2 et 3 du réseau, le spectre est tronqué au-dessus de 0.12 unités arbitraires d'intensité.

8. Le faisceau de pompe peut être divisé en deux comme sur la figure 2.16. Cette configuration sera utilisée pour les expériences d'alignement multi-impulsionnel en section 2.7.2 et de réseau transitoire d'alignement au chapitre 4

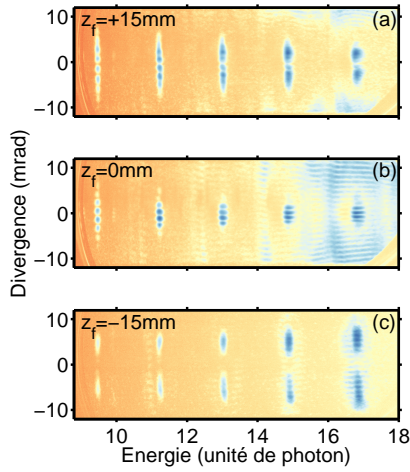


FIGURE 2.19. Images expérimentales du rayonnement harmonique en champ lointain obtenues avec un interféromètre à DOE dans le plan de Fourier pour (a) $z = +15$ mm (foyers derrière le jet), (b) $z = 0$ (foyers au milieu du jet) et (c) $z = -15$ mm (foyers devant le jet). Images obtenues avec le laser AURORE en collaboration avec Y. Mairesse, V. Blanchet et A. Ferré.

un écran phosphorescent imagé par une caméra PCO 1300 sont disposées dans le plan focal XUV du réseau, soit 23,5 mm après le réseau cylindrique. La figure 2.17 montre une image des franges d'interférences obtenue sur AURORE en collaboration avec Y. Mairesse, V. Blanchet et A. Ferré, par GHOE dans l'hexafluorure de soufre lorsque le DOE est placé dans le faisceau de génération. Contrairement à ce qui a été observé avec le dispositif à lames de microscope (voir la figure 2.3 (b)), les franges sont bien contrastées (image moyennée sur 5000 tirs laser) et visible dans tous les ordres harmoniques sur une large spectrale, ce qui prouve la grande stabilité de l'interféromètre à DOE. Le spectre a été calibré suivant la procédure décrite en section 2.5.2. Cette calibration inclut le Jacobien de transformation spatio-spectrale, mais ne prend pas en compte la réponse spectrale en amplitude du réseau.

Trois ordres de diffraction du réseau sont visibles sur cette image, ce qui permet d'imager simultanément tous les ordres harmoniques de H_9 à H_{35} . A certains endroits du spectre, les trajectoires longues du premier ordre de diffraction du réseau sont superposées avec les trajectoires courtes du deuxième ordre, comme c'est le cas pour les couples $(H_{15}, m=1)$ et $(H_{29}, m=2)$ ou encore $(H_{17}, m=1)$ et $(H_{33}, m=2)$. Les franges sont alors modulées à plusieurs fréquences spatiales.

Pour les trous d'Young, la fréquence spatiale des franges K_i varie linéairement avec l'énergie de photon :

$$K_i(q) = \frac{2\pi}{i(q)} = q \frac{2\pi a}{\lambda_0 z_{obs}} \quad (2.18)$$

où q est l'ordre harmonique, λ_0 la longueur d'onde du faisceau de génération et $i(q)$ l'interfrange qui dépend de l'énergie de photon. Pour chaque énergie de photon, les franges peuvent être d'écrites en première approximation par l'équation suivante :

$$S(y) = S_0(y) \times [1 + \gamma \cos(K_i(q)y + \phi_q)] \quad (2.19)$$

où $S_0(y)$ est l'enveloppe spatiale des franges et γ leur contraste. La transformée de Fourier de $S(y)$ présente trois pics : un pic à fréquence spatiale nulle, correspondant à la transformée de Fourier de $S_0(y)$ et deux pics satellites, l'un à la fréquence $K_i(q)$, l'autre en $-K_i(q)$ qui traduisent les oscillations spatiales. Pour vérifier que K_i varie linéairement avec q , on peut donc calculer la transformée de Fourier de l'image présentée en figure 2.17 suivant la dimension spatiale uniquement. Pour chaque énergie de photon pour laquelle des franges sont visibles, un pic dans l'espace de Fourier indiquera la fréquence spatiale de ces franges. Le module de la transformée de Fourier de la figure 2.17 est présenté en figure 2.18. Le pic à fréquence spatiale nulle est bien visible. En reliant les pics de fréquence spatiale correspondant aux harmoniques d'un même ordre de diffraction du réseau, de part et d'autre de la ligne formée par les pics de fréquence nulle, trois droites apparaissent en pointillés. K_i a donc un comportement linéaire avec l'énergie de photon comme dans le cas des trous d'Young. Le rapport des pentes des droites matérialisées en noir sont respectivement de 1,8 et 2,9, ce qui est conforme aux ordres de diffraction du réseau considérés. La divergence du faisceau, donnée en milliradians sur la figure 2.17, est une estimation basée sur le grandissement du système d'imagerie. Cela permet d'estimer, pour $z_{obs} = 80$ cm et $\lambda_0 = 800$ nm, la distance intersource, qui est trouvée égale à 76 μ m. Cette valeur est du bon ordre de grandeur d'après les études numériques menées en section 2.3.3, mais elle peut être modifiée en fonction des conditions de focalisation et de la taille du faisceau utilisé. Cet effet est par exemple présent pour H_9 sur les figures 2.19 (a) et (b), bien qu'assez faiblement prononcé.

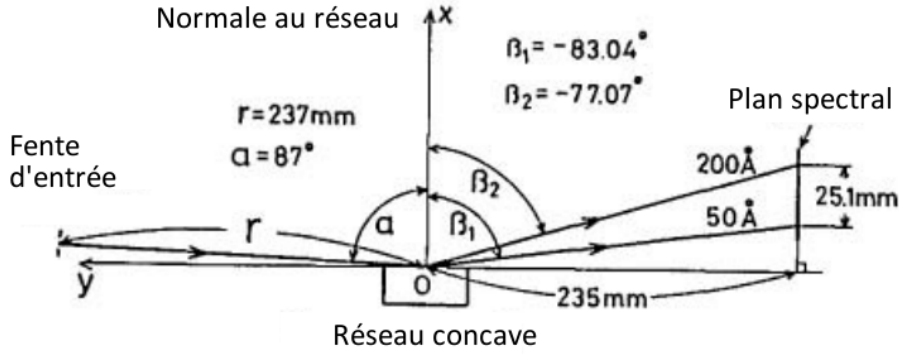


FIGURE 2.20: Schéma du réseau Hitachi utilisé dans les expériences d'interférométrie à DOE, adapté de la référence [80]

2.5.2 Calibration du spectromètre

La calibration s'effectue en utilisant la formule des réseaux [80] :

$$m \lambda = \frac{\sin(\alpha) + \sin(\beta)}{\sigma} \quad (2.20)$$

où m est l'ordre de diffraction du réseau considéré, σ le nombre de traits par unité de longueur α et β sont des angles définis sur la figure 2.20. $\sigma = 1200 \text{ traits.mm}^{-1}$ pour le réseau qu'on utilise. Son rayon de courbure est $R = 5649 \text{ mm}$. α , l'angle nominal d'incidence sur le réseau est de 87 degrés. Si L est la position où la longueur d'onde λ focalise suivant l'axe x en mm,

$$L = -235 \times \cotan(\beta) \quad (2.21)$$

La taille des galettes de micro-canaux ne permettant pas d'imager l'ensemble du plan spectral, il est plus commode de calibrer le réseau en considérant les distances séparant les foyers de deux harmoniques successives plutôt que la position absolue de ces foyers. La comparaison de ces distances avec celles attendues pour des spectres harmoniques centrés autour de différentes longueurs d'onde permet la calibration du spectromètre. En particulier après calibration, les harmoniques doivent être équi-espacées en énergie. Un exemple de spectre reconstruit après calibration des ordres 1 et 2 du réseau est présenté en figure 2.21

2.5.3 Etude expérimentale du recouvrement en champ lointain en fonction de la géométrie de focalisation

Afin de vérifier expérimentalement les prédictions numériques faites en section 2.4.2 quant à l'influence de la géométrie de focalisation sur le recouvrement en champ lointain des radiations issues des deux sources, des images du champ lointain ont été enregistrées pour différentes positions des foyers par rapport au milieu de génération. Cette étude est réalisée dans l'azote pour un éclairage de génération pic au foyer estimé à $1,0 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$, obtenu en focalisant avec une lentille de focale 50 cm, un faisceau tronqué de 1 mJ et 12 mm de diamètre. La figure 2.19 b montre les franges d'interférence lorsque le laser est focalisé au milieu du jet, en $z = 0$. Ces franges sont bien contrastées et pour les ordres harmoniques les plus hauts, les deux zones associées en section 2.4.2 aux trajectoires courtes et longues sont clairement identifiables.

Lorsque le laser est maintenant focalisé en aval ou en amont du jet (respectivement encart (a) et (c) de la figure 2.19), le recouvrement des radiations

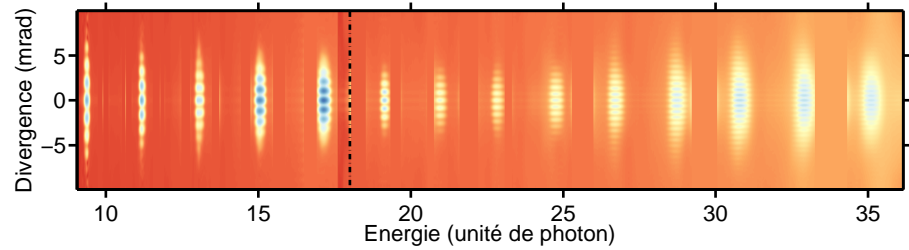


FIGURE 2.21: Image du spectre reconstruit en reportant l'ordre 2 du réseau Hitachi à la suite de l'ordre 1 en utilisant des calibrations compatibles. Les pointillés indiquent la zone de transition entre les deux ordres de diffraction. L'efficacité relative de transmission entre les deux ordres de diffraction est fixée arbitrairement à 2 dans la zone de transition. Image obtenue avec le laser AUORE en collaboration avec Y. Mairesse, V. Blanchet et A. Ferré.

issues des deux sources n'a plus lieu partout. Pour $z_f = +15$ mm, le recouvrement est très bon pour H_9 tandis qu'il est quasiment inexistant pour H_{17} . Pour $z_f = -15$ mm, le recouvrement n'est réalisé pour aucun ordre harmonique. Pour H_{17} , le recouvrement n'a donc lieu ni pour $z_f = -15$ mm, ni pour $z_f = +15$ mm. Cependant les deux situations sont différentes. Pour $z_f = +15$ mm les deux lobes sont peu divergents et très proches l'un de l'autre, tandis que pour $z_f = -15$ mm les lobes sont plus divergents, mais aussi plus écartés l'un de l'autre. La distance z_{obs} entre les deux sources de GHOE, localisées dans le jet de gaz, et les galettes de micro-canaux restant inchangée, l'écart entre les lobes nous renseigne sur l'inclinaison relative des fronts d'onde $\delta\theta$. Pour $z_f = -15$ mm, $\delta\theta > 0$ et les radiations s'éloignent l'une de l'autre depuis les sources jusqu'aux MCP sans jamais se croiser. En revanche pour $z_f = +15$ mm, $\delta\theta < 0$ et les radiations commencent par se rapprocher l'une de l'autre, puis se croisent avant de s'éloigner continuellement jusqu'aux MCP. Cette interprétation est confirmée par le fait que pour des valeurs de $|\delta\theta|$ voisines, pour $z_f = -15$ mm et $z_f = +15$ mm l'écart entre les lobes observés pour $z_f = -15$ mm doit être plus grand que lorsque $z_f = +15$ mm.

Les différences de divergence sont liées à l'accord de phase des deux premières trajectoires (voir la section 2.4). D'après Antoine et al. [3] et Balcou et al. [9], l'accord de phase des trajectoires longues est privilégié lorsque $z_f > 0$, tandis que seules les trajectoires courtes sont générées lorsque $z_f < 0$. Il est difficile de commenter la divergence sur un seul ordre harmonique comme nous l'avons fait plus haut pour l'écart entre les lobes pour H_{17} . Il se peut en effet que l'éclairement de génération ne soit pas exactement le même pour $z_f = +15$ mm et $z_f = -15$ mm, si les deux situations ne sont pas symétriques. Expérimentalement, la détermination du milieu du jet est délicate. Il est donc difficile de commenter finement. En revanche sur une même image, il est possible de commenter la divergence relative des différentes harmoniques. Or la divergence augmente avec l'ordre harmonique pour $z_f = -15$ mm, tandis qu'elle diminue pour $z_f = +15$ mm. Par ailleurs, la divergence des trajectoires courtes augmente avec l'ordre harmonique tandis qu'elle diminue pour les trajectoires longues. Les observations expérimentales concernant l'évolution de la divergence avec l'ordre harmonique est donc compatible avec l'hypothèse que pour $z_f = -15$ mm, seules les trajectoires courtes sont générées, mais que pour $z_f = +15$ mm les trajectoires longues ont une influence importante.

Pour la suite des expériences, les foyers seront placés, soit à proximité du milieu du jet, soit légèrement en aval afin d'assurer un bon recouvrement des émissions en champ lointain.

2.6 Analyse des figures d'interférence

Les dynamiques attosecondes auxquelles nous nous intéressons nécessitent la bande spectrale très large fournie par la GHOE. Pour révéler ces dynamiques, il faut accéder aux amplitudes et différences de phase entre les différents ordres harmoniques. Si l'on s'intéresse à des effets moyennés sur tous les wagons du train d'impulsions attosecondes, c'est-à-dire sur de nombreux demi-cycles optiques, il suffit d'avoir accès à une phase moyennée sur la bande spectrale de chaque harmonique. C'est ce qui est fait dans l'analyse classique des traces RABITT. Moyenner sur la bande spectrale des harmoniques permet d'accroître un peu la statistique. A l'opposé, l'analyse de la phase à l'intérieur de la bande spectrale d'une harmonique fournit des informations sur les dynamiques ayant lieu à l'échelle de l'enveloppe de l'impulsion de génération, soit plutôt des dynamiques femtosecondes. On se propose de réaliser les deux types d'analyse en commençant par celle qui permet de déterminer des dynamiques attosecondes. Par ailleurs, dans cette section sera présentée une méthode d'analyse des franges permettant de séparer les contributions des trajectoires longues de celles des trajectoires courtes.

2.6.1 Analyse des trajectoires courtes par transformée de Fourier

Dans une expérience typique, nous avons enregistré des figures d'interférences résolues spatio-spectralement, telles que celle présentée en figure 2.21, pour une série de retards τ par rapport à l'impulsion d'excitation de l'échantillon. Nous avons alors déterminé, pour chaque image enregistrée indexée par τ , la phase associée aux franges observées en champ lointain, en suivant ce protocole :

- une largeur de bande spectrale $\Delta\omega$ est définie⁹.
- Pour un ordre harmonique q donné, un profil de franges $S_{q,\tau}(y)$ par image est obtenu en sommant H_q sur la même bande spectrale pour toutes les images. Cette bande spectrale est centrée sur la fréquence pic de H_q et a une largeur $\Delta\omega$.
- Pour chacun des profils de franges ainsi obtenus et présentés sur la figure 2.22 (a), le module de la transformée de Fourier $|\mathcal{F}(S_{q,\tau})|$ donne un pic central et deux pics satellites, comme on peut le voir sur la figure 2.22 (b).
- La phase recherchée $\phi_q(\tau)$ se trouve dans le pic satellite de fréquence positive.

La figure 2.22, donnée en exemple, concerne SF_6 . Nous avons suivi le même protocole pour les études de N_2 et CO_2 . Comme nous l'avons déjà vu en section 2.5, la fréquence des pics satellites varie linéairement avec l'ordre harmonique. Mais nous avons observé que, dans les expériences d'alignement moléculaire, elle peut aussi dépendre légèrement du retard τ entre les faisceaux d'alignement et de génération. Le choix de la fréquence d'analyse est alors ouvert : faut-il analyser chaque image à la fréquence qui lui est associée quitte à ce que cette fréquence soit différente pour chaque valeur de τ ? Ou bien faut-il définir une fréquence d'analyse et la garder constante pour toutes les images ? Dans ce cas, comment la définir ? Faut-il prendre la fréquence du pic satellite associée aux franges en l'absence de pompe ? Ou bien plutôt la valeur la plus fréquemment rencontrée lors de l'expérience ? Ces questions trouvent une réponse simple dans le fait que la phase à l'intérieur du pic satellite est plate et

9. En pratique $\Delta\omega = 0,2\omega_0$, où ω_0 est la pulsation du laser de génération, est proche de la limite supérieure des largeurs spectrales à mi-hauteur pour les harmoniques générées avec les impulsions laser utilisées qui compte jusqu'à une quarantaine de demi-cycles optiques participant à la GHOE.

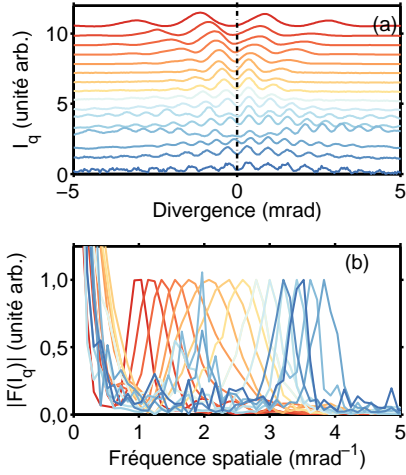


FIGURE 2.22. (a) Profils de frange pour H_9 (rouge) à H_{35} (bleu) générées dans SF_6 . Chaque harmonique de la figure 2.17 a été sommée sur une bande spectrale de $0,2\omega_0$ centrée à la fréquence pic de l'harmonique. L'amplitude de chaque profil a été normalisée à 1 et un décalage vertical arbitraire imposé. (b) Module de la transformée de Fourier des profils de franges présentés dans l'encart (a), avec le même code couleur. L'amplitude est normalisée à la fréquence pic pour chaque ordre harmonique.

que par conséquent, une petite variation de la position de ce pic impacte peu la phase mesurée. Reste qu'une variation reproductible de la position de ce pic avec τ indique une modulation de la divergence harmonique avec le paramètre d'excitation. Faute de pouvoir déconvoluer cet effet d'une modification de la phase d'émission, il sera négligé par la suite.

Comme cela est visible sur la figure 2.22, les profils de frange sont très centrés autour de l'axe optique. Cela signifie qu'à la fréquence pic de l'harmonique, les trajectoires courtes dominent et la phase obtenue suivant le procédé exposé plus haut sera celle des trajectoires courtes. Cette situation est propre à cette expérience. Sans doute la faible efficacité de génération de l'hexafluorure de soufre, déjà remarquée par Lyngå et al. [111], en est-elle responsable. Pour les cas où les trajectoires courtes d'un ordre de diffraction du réseau sont mélangés avec les trajectoires longues de l'ordre précédent, il est toujours possible d'accéder à la phase des trajectoires courtes puisque les deux ordres présents ont des fréquences d'oscillation spatiale différentes, bien séparées dans l'espace de Fourier (voir figure 2.22). L'analyse du pic correspondant à l'ordre voulu donne la phase recherchée.

Enfin, il faut insister sur une différence fondamentale entre les simulations numériques présentées en section 2.4 et ces données expérimentales. Dans le cas des simulations numériques, tout le problème est parfaitement symétrique et notamment les deux sources présentent la même répartition d'éclairement et la même densité de gaz. Cette symétrie combinée à la GHOE en opposition de phase dans les deux sources impose une frange sombre sur l'axe optique quelque soit l'ordre harmonique. Cette frange sombre partagée par tous les ordres harmoniques est matérialisée sur la figure 2.22 a, par les tirets. Cependant la position de cette frange sombre varie linéairement depuis 0,1 mrad pour H_9 (rouge) jusqu'à 0,4 mrad pour H_{35} (bleu) et les systèmes de franges ne sont pas symétriques par rapport à cette valeur. Cela indique que l'interféromètre n'est pas bien équilibré soit en amplitude, soit en phase. Il peut s'agir d'une légère différence de l'éclairement de génération dans les deux sources. Dans ce cas, les temps d'émission respectifs sont différents ce qui induit ces déphasages. Toutefois cette remarque ne remet pas en cause la détermination des évolutions de phase par rapport au paramètre d'excitation τ par cette méthode. De la même façon que lors de l'étude numérique, la position des franges obtenues en générant avec l'argon et le krypton a été comparée à celle des franges obtenues en générant uniquement dans l'argon, il est toujours possible de comparer la phase $\phi_q(\tau)$ du pic de Fourier à un retard τ , à la phase $\phi_q(\text{ref})$ de ce même pic de Fourier en l'absence de pompe. A l'inverse des simulations expérimentales, nous n'avons donc pas expérimentalement de référence absolue de phase.

2.6.2 Précision des mesures de phase par interférométrie à DOE

Pour estimer l'erreur sur la mesure de la phase, deux facteurs sont pris en compte : les fluctuations tir à tir et la technique d'analyse.

Erreur due aux fluctuations du laser

En ce qui concerne les fluctuations tir à tir, la stabilité du dispositif mis en œuvre sur le laser LUCA a été testée d'une façon très simple : 150 images des franges d'interférence en l'absence de pompe moyennées sur 70 tirs laser, ont été enregistrées, puis pour chacune d'elles, la phase analysée suivant la procédure exposée dans la section précédente. $\epsilon_{\text{exp}} = \sqrt{\left(\frac{\mathcal{V}_q}{N}\right)}$, où \mathcal{V}_q est la variance sur les $N=150$ mesures de la phase de H_q [168], donne une estimation de la résolution du dispositif expérimental. En générant dans l'azote à un éclairement

pic de $1,8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$, ϵ_{exp} augmente progressivement de 7 mrad pour H_{13} , soit une précision de $\approx \frac{\lambda}{900}$ à 61 nm, à 34 mrad pour H_{27} , soit une précision de $\approx \frac{\lambda}{200}$ à 29 nm. Ce degré de précision est significativement meilleur que les ± 150 mrad (soit une précision de $\approx \frac{\lambda}{20}$) obtenus par Rupenyan et al. [143] avec la technique de réseau transitoire d'alignement.

La stabilité du dispositif utilisé sur AURORE n'a pas été testée de cette façon, mais elle devrait être meilleure, en raison de son taux de répétition 50 fois plus élevé et à l'absence d'intermédiaire entre la source d'harmoniques et le dispositif d'imagerie. Une seule expérience effectuée pendant la campagne au CELIA permet de mesurer une borne supérieure de ϵ_{exp} . Il s'agit d'une trace d'alignement de l'azote sur deux périodes du mode de rotation fondamental de la molécule présentée en figure 2.25. Le degré d'alignement résiduel existant en dehors des structures observées pour les retards correspondant aux sous-multiples de la période de rotation fondamentale, induit des variations lentes et faibles de la phase. Celles-ci sont physiques et non statistiques. Cependant, en les négligeant et les incorporant aux variations statistiques, on obtient une majoration de l'erreur. De H_9 à H_{17} , la valeur de ϵ_{exp} passe de 4 mrad à 20 mrad (soit une précision variant de $\approx \frac{\lambda}{1500}$ à 88 nm, à $\approx \frac{\lambda}{300}$ à 47 nm), ce qui est légèrement meilleur, quoique du même ordre de grandeur, que ce qui a été mesuré sur LUCA. Seul l'ordre 1 du réseau était analysable pour cette expérience.

Erreur due à la dynamique de détection

Du point de vue de l'analyse du signal elle-même, la détermination de la phase sera d'autant plus précise que le pic satellite sera bien défini, c'est-à-dire plus fort que le bruit. Le niveau de bruit dans l'espace de Fourier est supposé homogène en fréquence spatiale et déterminé dans une zone où le signal est absent, dans le domaine des hautes fréquences. Il s'agit par exemple des valeurs supérieures à 5 mrad^{-1} sur la figure 2.22. Le rapport entre la valeur de $|\mathcal{F}|$ au pic satellite et la moyenne de $|\mathcal{F}|$ sur le domaine des fréquences élevées donne le *rapport signal sur bruit* et est noté *RSB*. Une étude systématique de l'impact de *RSB* sur la détermination de la phase par simulation numérique donne la formule empirique suivante pour l'erreur sur la phase due à la méthode d'analyse $\epsilon_{\text{analyse}}$:

$$\epsilon_{\text{analyse}} = 0,15 \frac{19,26 + 0,03421 \times N}{N + 57,47 \times \text{RSB}} \quad (2.22)$$

Cette formule montre que l'impact de la technique d'analyse sur la mesure de phase passe progressivement de 2,5 à 16 mrad de H_{13} à H_{25} , ce qui est légèrement inférieur à l'erreur due aux fluctuations laser. En revanche pour H_{27} , beaucoup plus bruitée que les autres harmoniques détectées, et dont le contraste des franges est bien moins bon, $\epsilon_{\text{analyse}}$ bondit à 140 mrad. Si $\epsilon_{\text{analyse}}$ est environ deux fois plus faible que ϵ_{exp} de H_{13} à H_{25} , $\epsilon_{\text{analyse}}$ devient prédominante pour la dernière harmonique visible en raison du mauvais contraste des franges dans ces conditions expérimentales. Ces estimations proviennent des mêmes données que celles utilisées pour déterminer ϵ_{exp} . Sur AURORE, il est possible d'estimer $\epsilon_{\text{analyse}}$ à partir des données de la figure 2.22 : à l'ordre 1 de diffraction du réseau (H_9 à H_{17}), $\epsilon_{\text{analyse}}$ ne dépasse pas 0,25 mrad, à l'ordre 2 (H_{19} à H_{35}) $\epsilon_{\text{analyse}}$ fluctue autour de 3 mrad et atteint 39 mrad à l'ordre 3 pour H_{31} .

La somme quadratique $\sqrt{\epsilon_{\text{exp}}^2 + \epsilon_{\text{analyse}}^2}$ donne l'erreur sur les mesures de phase. Sur LUCA, sa valeur maximale est inférieure à 200 mrad et est plus proche de 50 mrad de façon générale, c'est-à-dire que l'interféromètre à DOE

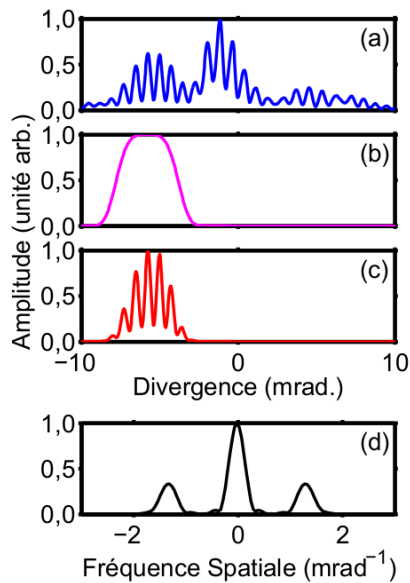


FIGURE 2.23. Schéma de la procédure de type analyse par ondelettes. (a) Profil de franges S prélevé à la fréquence pic de H_{15} sur l'image de la figure 2.24 b. (b) Porte supergaussienne \mathcal{P} de largeur à mi-hauteur 4 mrad et centrée ici en -6 mrad. (c) Produit $\mathcal{P} \times S$. (d) Transformée de Fourier du profil de franges fenêtré $\mathcal{F}(\mathcal{P} \times S)$

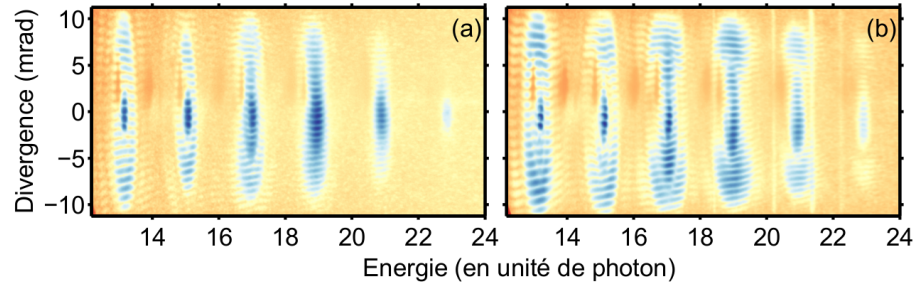


FIGURE 2.24: Images expérimentales des franges obtenues par GHOF dans l'azote (a) et le dioxyde de carbone (b) en utilisant un interféromètre à DOE dans le plan de Fourier. L'éclairement de génération est estimé à $1,2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ dans l'azote et $0,8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ dans le dioxyde de carbone d'après la loi de la coupure. Images obtenues avec le laser AURORE en collaboration avec Y. Mairesse, V. Blanchet et A. Ferré.

que nous avons développé offre une stabilité meilleure que $\frac{\lambda}{100}$ pour des longueurs d'onde inférieures à 100 nm. Sur AURORE, la stabilité de ce dispositif est encore meilleure.

2.6.3 Analyse détaillée par ondelettes de l'ensemble des trajectoires

Dans l'azote et le dioxyde de carbone, les systèmes de franges observés sur AURORE sont plus compliqués que dans l'hexafluorure de soufre. Les images de la figure 2.24 en donnent un aperçu. En premier lieu, l'intensité des franges dans le rayonnement hors axe est beaucoup plus forte sur la figure 2.24 que sur la figure 2.17, notamment pour la fréquence pic des harmoniques, là où les trajectoires courtes sont analysées. Si la méthode décrite en section 2.6.1 est appliquée telle quelle, la phase mesurée sera une moyenne sur les rayonnements en $\theta = 0$ et en dehors de l'axe optique. La technique de fenêtrage du signal, illustrée par les figures 2.23 (a) et (b), permet d'éviter ce moyennage, en isolant les franges qui apparaissent sur l'axe optique de celles qui correspondent à des rayonnements plus divergents. Le profil de franges $S(y)$, représenté en figure 2.23 (a), est multiplié par une porte $\mathcal{P}(y)$, représentée en figure 2.23 (b), par exemple gaussienne, de largeur à mi-hauteur grande devant l'interfrange et petite devant l'extension spatiale de l'image. Le produit du fenêtrage est représenté en figure 2.23 (c). Pour analyser les trajectoires courtes, il faudra en plus centrer \mathcal{P} sur l'axe optique.

Ce fenêtrage peut être étendu à toute l'image, en la parcourant continuellement avec la fonction porte $\mathcal{P}(y)$. L'analyse indépendante des sélections est une version élémentaire de l'analyse par ondelette ou analyse de Gabor [48, 54]. En prenant la transformée de Fourier du produit $S \times \mathcal{P}$, dont le module est représenté en figure 2.23 (d), pour chaque position y_0 du centre de la porte, on détermine la phase locale du profil de frange. En associant les zones spatio-spectrales présentant le même comportement de phase et d'amplitude avec un paramètre d'excitation, il sera montré en section 2.7 qu'il est possible de reconstruire un spectre pour les trajectoires courtes et un autre pour les trajectoires longues.

En ce qui concerne la détermination de l'erreur pour ce type d'analyse, elle peut être déterminée exactement de la même façon que celle décrite dans la section précédente, étant donné que l'analyse par ondelettes proposée repose in fine sur la même transformée de Fourier.

2.7 Résultats expérimentaux et interprétation

2.7.1 Introduction

Après avoir décrit et étudié à l'aide de simulations l'interféromètre à DOE que nous avons proposé, nous venons de qualifier ses performances pour deux systèmes lasers différents. La très bonne stabilité interférométrique démontrée à cette occasion autorise son utilisation pour des expériences de spectroscopie de phase moléculaire hautement non-linéaire. Dans cette section, nous présentons des résultats expérimentaux obtenus avec ce dispositif. L'interprétation des expériences décrites dans cette section repose sur le schéma d'auto-sonde. Son paradigme repose sur le modèle en trois étapes pour la GHOE. Le paquet d'ondes électroniques émis lors de la première étape sonde la structure de l'orbitale vers laquelle il recombine, ainsi que, lorsque ceux-ci se trouvent dans une superposition d'états cohérents, la dynamique du paquet d'ondes nucléaires et celle du paquet d'ondes électroniques possiblement excités dans l'ion, jusqu'au moment de la recombinaison. La mesure de la phase harmonique donne ainsi accès à de nombreuses informations sur les propriétés structurales et dynamiques du milieu non-linéaire.

Dans un premier temps, nous présenterons des mesures de phase dans l'azote aligné au voisinage du seuil d'ionisation. Dans cette zone spectrale, la génération d'harmonique peut impliquer des états résonants du continuum. Nous nous intéresserons ensuite à des mesures de phase dans le dioxyde de carbone aligné. Nous montrerons que la dynamique du paquet d'ondes électroniques peut être contrôlée par l'intermédiaire de l'angle d'alignement, défini comme l'angle entre la direction de recombinaison du paquet d'onde électronique avec l'axe internucléaire. Dans un deuxième temps, nous montrerons qu'il est possible d'étendre les mesures de phase des trajectoires courtes aux trajectoires longues. Pour cela, nous nous baserons sur des résultats obtenus au CELIA dans des échantillons d'azote et de dioxyde de carbone fortement alignés. Cette extension des mesures aux trajectoires longues permet de sonder les dynamiques ultra-rapides ayant lieu pendant la GHOE à des instants inaccessibles par les trajectoires courtes. Enfin, nous terminerons ce chapitre avec la présentation de résultats préliminaires concernant l'excitation de vibrations dans l'hexafluorure de soufre, sondées par la GHOE.

2.7.2 Mesure de phase près du seuil dans l'azote

Dans cette expérience réalisée avec le laser AURORE, le DOE est placé dans le bras de génération. Grâce à la sobriété énergétique de l'interféromètre à DOE, il reste suffisamment d'énergie disponible pour créer deux impulsions de pompe, qui une fois synchronisées permettent de mettre en œuvre l'alignement répétitif à deux impulsions. Les polarisations des trois impulsions sont parallèles. Une des deux sources créées par le DOE sert de référence tandis que l'autre source sert à sonder la dynamique rotationnelle initiée dans l'azote par les deux impulsions de pompe synchronisées. La période fondamentale de rotation d'une molécule, notée $T_{0,rot}$, vaut 8,2 ps pour l'azote. La GHOE est donc un bon outil pour sonder ces dynamiques puisqu'elle a lieu dans des temps très courts par rapport à la picoseconde, pendant une fraction des 27 fs que dure l'impulsion du laser AURORE.

Les données expérimentales analysées dans ce paragraphe présentent principalement une émission sur l'axe optique. Par conséquent, on utilise la méthode décrite au paragraphe 2.6.1 pour déterminer $\phi_q(\tau)$ et $E_q(\tau)$, respectivement la phase et l'amplitude des trajectoires courtes de H_q . Les résultats obtenus pour H_{11} et H_{15} après la seconde impulsion de pompe sont reportés en figure 2.25. L'amplitude et la phase sont normalisées aux valeurs mesurées

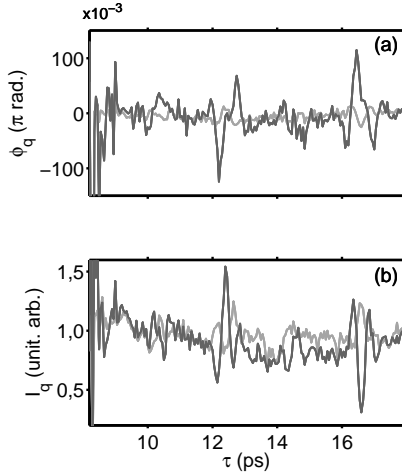


FIGURE 2.25. Evolution (a) de la phase en π radians et (b) de l'intensité ($I_q = |E_q|^2$) de H_{11} (en gris clair) et H_{15} (en gris foncé) générées dans l'azote en fonction du retard entre la pompe et la sonde. Les polarisations de la pompe et de la sonde sont parallèles. La vanne Even-Lavie et deux impulsions retardées de 8,4 ps sont utilisées pour augmenter le degré d'alignement. Le retard est positif lorsque la pompe devance la sonde et il est repéré à partir de la première impulsion de pompe. Résultats expérimentaux obtenus avec le laser AURÔRE en collaboration avec Y. Mairesse, V. Blanchet et A. Ferré.

pour τ suffisamment négatif pour qu'aucune des deux pompes n'ait d'influence sur la sonde. Des structures sont visibles en $\frac{3}{2} \times T_{0,\text{rot}} = 12,3$ ps et en $2 \times T_{0,\text{rot}} = 16,4$ ps aussi bien dans l'amplitude que dans la phase des harmoniques. Les structures d'amplitude observées pour H_{15} sont compatibles avec de nombreuses autres rapportées précédemment ([41, 46, 72, 74, 93, 123]) à savoir un maximum d'amplitude à $\frac{3 \times T_{0,\text{rot}}}{2} = 12,3$ ps suivi d'un minimum 150 fs plus tard et une structure à $2 \times T_0 = 16,4$ ps, marquée par des variations de signe opposé (minimum suivi d'un maximum). La présence de structures additionnelles (maximum à $\frac{3 \times T_{0,\text{rot}}}{2} = 12,3$ ps précédé d'un minimum local, minimum à $2 \times T_0 = 16,4$ ps précédé d'un maximum local) indiquent que de nombreux états rotationnels sont peuplés en phase, notamment vers les ordres élevés.

Avant de s'intéresser à l'évolution de la phase ϕ_q avec τ , il est en général plus facile de mesurer l'évolution de l'amplitude E_q . Une expérience à une seule source de GHOE est suffisante et mieux adaptée que celle qui est présentée ici. Toutefois, avec un interféromètre à DOE dans le plan de Fourier, il est aussi possible de mesurer $E_q(\tau)$, en faisant quelques hypothèses. En premier lieu, il faut supposer la forme analytique des profils de franges enregistrés et expliciter le contraste γ dans l'équation 2.19 qui se réécrit :

$$S(y, \tau) = [E_q(\tau)^2 + E_q(\text{ref})^2] \times [1 + \gamma \cos(k_q y + \phi_q(\tau))] \quad (2.23)$$

où $\gamma = \frac{2E_q(\tau)E_q(\text{ref})}{E_q(\tau)^2 + E_q(\text{ref})^2}$ et $E_q(\text{ref})$ désigne l'amplitude du champ électrique émis par la source de référence non-alignée, indépendante de τ , et $E_q(\tau)$ l'amplitude du champ électrique émis par la source sondant la dynamique rotationnelle. Cette expression de γ suppose notamment que les deux sources sont complètement cohérentes et que les polarisations des deux rayonnements harmoniques sont parfaitement identiques. Pour la première hypothèse, Bellini et al. [14] affirment que c'est le cas. En revanche, suivant l'expérience considérée, la seconde hypothèse peut être valable ou non. En effet, dans le cas où les polarisations des impulsions de pompe et de sonde sont parallèles ou perpendiculaires, quelle que soit la valeur de τ la distribution angulaire des molécules respecte une symétrie cylindrique d'axe la direction de polarisation du laser de génération. La géométrie du milieu de génération impose alors que les harmoniques soient polarisées linéairement suivant la direction de polarisation du laser de génération. Par conséquent la seconde hypothèse est valable pour ce type d'expériences. En revanche, si les polarisations des faisceaux d'alignement et de génération ne sont pas parallèles, la centrosymétrie du milieu est rompue et il a été observé que l'état de polarisation des harmoniques n'est plus linéaire [98, 119, 202]. Cet effet est étudié plus en détail au chapitre 4. Par conséquent, il n'est plus possible d'attribuer toute la perte de contraste des franges aux variations d'intensité dues à la dynamique rotationnelle sondée. Dans ce cas, il faut prendre en compte la composante perpendiculaire du rayonnement harmonique émis par la source alignée dans l'équation 2.23 qui peut se réécrire :

$$S(y, \theta_{\text{al}}) = E_{q, //}(\theta_{\text{al}})^2 + E_{q, \perp}(\theta_{\text{al}})^2 + E_q(\text{ref})^2 + 2E_{q, //}(\theta_{\text{al}})E_q(\text{ref})\cos(k_q y + \phi_{q, //}(\theta_{\text{al}})) \quad (2.24)$$

où θ_{al} désigne l'angle d'alignement des molécules, c'est-à-dire l'angle entre les polarisations des faisceaux d'alignement et de génération, $E_{q, //}$ et $E_{q, \perp}$ désignent les composantes de E_q respectivement parallèle et perpendiculaire à la direction de polarisation de $E_q(\text{ref})$ qui est supposé être polarisé linéairement suivant la même direction que le laser de génération. $\phi_{q, //}(\theta_{\text{al}})$ désigne la différence de phase entre le champ électrique d'ordre q émis par la source de référence et la composante parallèle du champ de même ordre harmonique

émis par la source générée dans les molécules alignées à l'angle θ_{al} . Il n'est pas facile de déconvoluer complètement $E_q(\text{ref})$ des composantes de $E_q(\tau)$, faute de pouvoir isoler les deux rayonnements. Cependant il est possible d'accéder à $E_q(\tau)$ ou $E_{q, //}(\theta_{al})$ relativement à une autre valeur de τ , négative par exemple. Le rapport $|\frac{E_q(\tau)}{E_q(\tau < 0)}|$ est ainsi utilisé pour obtenir les courbes de la figure 2.25 b.

La courbe de l'amplitude de H_{15} reflète bien la structure de la densité électronique de l'orbitale HOMO de l'azote comme attendu [95, 103]. En revanche celle de H_{11} montrant des variations de signe opposé à celles de H_{15} , est moins bien comprise. Ces courbes ont déjà été observées en 2010 par Soifer et al. [160], qui ont attribué cet inversement de structure pour les trajectoires courtes, à un processus multi-photonique de génération d'harmoniques sous le seuil d'ionisation impliquant des états résonnants intermédiaires. Pour arriver à ces conclusions, ils ont effectué des simulations avec la méthode CTMC pour *Trajectoires Classiques* et *Monte-Carlo*, qui prend en compte le potentiel de la molécule pour le calcul des trajectoires dans une approche classique. Le potentiel modèle utilisé pour l'azote est décrit dans [160]. Dans cet article, la phase du rayonnement harmonique n'est pas mesurée. Sur la figure 2.25 a, le comportement de $\phi_{11}(\tau)$ est opposé à celui de $\phi_{15}(\tau)$. Ces informations de phase fines (de l'ordre de 300 mrad pour H_{15}) donnent des renseignements supplémentaires sur la structure des états électroniques impliqués dans la génération de ces ordres harmoniques. Pour cela des simulations avec le code CTMC-QUEST [65] devraient permettre de confirmer l'implication de ces états électroniques intermédiaires. Des mesures de phase par la technique RABBIT mais aussi d'amplitude, effectuées sur le laser PLFA ont permis de confirmer le comportement décrit ci-dessus, mais aussi des variations en fonction de l'éclairement de génération, ce qui est cohérent avec les observations décrites par Soifer et al. [160]. Ces mesures ne sont pas présentées ici. Par ailleurs, notons que l'impossibilité d'analyser les trajectoires longues est préjudiciable eu égard aux informations portées par ces rayonnements, comme rapporté par Soifer et al. [160].

Ces premiers résultats expérimentaux valident le principe de l'interférométrie optique à deux sources utilisant un DOE, ainsi que la bonne résolution à laquelle elle donne accès.

2.7.3 Mesure de phase dans le dioxyde de carbone autour d'une structure d'alignement

Les résultats obtenus dans le paragraphe précédent, ouvrent la voie à des mesures de phase à l'intérieur des structures apparaissant dans l'amplitude du dioxyde de carbone, à des retards correspondant à une fraction de $T_{0, \text{rot}}$, qui ont été évoqués récemment par Lock et al. [106]. Ces structures inattendues ont été attribuées par les auteurs de l'article [106] à des dynamiques électroniques se déroulant pendant l'excursion de l'électron dans le continuum, suivant le modèle à trois étapes. Cependant, un autre modèle interprète ces structures fines uniquement à partir du paquet d'ondes rotationnel et de la très haute non-linéarité du processus de GHOE [186]. Dans ce paragraphe, nous ne mesurons pas directement la phase au voisinage de ces structures, mais à l'intérieur de celle observée aux trois quarts de la période de rotation fondamentale du dioxyde de carbone.

Modèles pour la GHOE dans le dioxyde de carbone

Les variations d'amplitude de la GHOE en fonction de la phase d'un paquet d'ondes rotationnel excité dans le dioxyde de carbone ont été rappor-

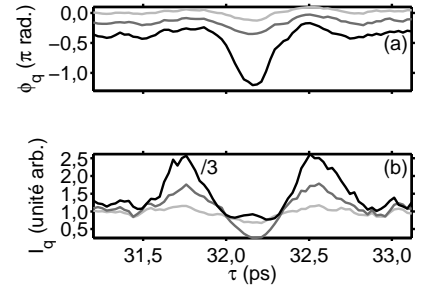


FIGURE 2.26. Evolution (a) de la phase en π radians et (b) de l'intensité ($I_q = |E_q|^2$) des trajectoires courtes de H_{19} (en gris clair), H_{23} (en gris foncé) et H_{27} (en noir) générées dans le dioxyde de carbone en fonction de τ . Les polarisations de la pompe et de la sonde sont parallèles. Une moyenne glissante sur trois points a été effectuée. La phase et l'amplitude de chaque harmonique sont normalisées à leur valeur à $\tau = 31$ ps.

tées à de nombreuses reprises ([20, 106, 107, 157, 182, 183, 201]). Cependant l'énergie à laquelle se produit le maximum de contraste varie suivant la longueur d'onde et l'éclairement de génération, ainsi qu'avec le degré d'alignement des molécules. L'interprétation de ces différences fait toujours débat. Principalement deux sources d'explication sont en concurrence : le modèle à deux centres proposé par Lein et al. [97] et le modèle multi-orbitaire proposé par Smirnova et al. [157]. Le premier modèle repose sur des effets de structure de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) lorsque le second met en avant la dynamique électronique attoseconde ayant lieu pendant la GHOE lorsque plusieurs orbitales y contribuent.

Afin de préciser ces modèles, la dépendance de la phase ([20, 155, 157, 201]) et de la polarisation ([98]) des harmoniques en fonction de la distribution angulaire des molécules ont aussi fait l'objet de mesures expérimentales. En lien avec le maximum de contraste, un saut de phase de π est attendu dans les deux cas. Dans le cas d'un effet purement structural, l'énergie de photon à laquelle se produit ce saut de phase marquant une interférence destructive, ne doit dépendre ni de l'éclairement, ni de la longueur d'onde de génération. Au contraire, dans le cas d'une interférence dynamique, les temps d'excursion dans le continuum associés aux différentes orbitales et le poids relatif des orbitales varient, ce qui a pour effet de changer la position du minimum spectral [193] et du saut de phase associé dans le spectre harmonique. Par ailleurs, le degré d'alignement des molécules a une influence importante sur la position de cette interférence destructive [144].

Lock et al. [107] ont associé le saut de phase brutal qu'ils ont observé à H_{31} en variant τ autour de $\frac{3}{4}T_0$ du dioxyde de carbone, à un saut de phase structural. Smirnova et al. [157] ont eux observé une évolution de phase régulière d'amplitude 2 radians à H_{23} en fixant τ à $\frac{1}{2}T_0$ et en faisant varier θ_{al} , qu'ils ont interprété comme un changement de l'orbitale dominant la GHOE, passant de la HOMO à la HOMO-2. Pour reproduire ces résultats, les deux types d'expériences ont été réalisées. Nous présentons ici des mesures du premier type, celles du second type étant étudiées en détails en section 2.7.4.

Résultats expérimentaux

Avec un dispositif expérimental très proche de celui décrit dans la section précédente, mais cette fois avec le laser LUCA et une vanne piezo AttoTech équipée d'un orifice circulaire de 150 μm de diamètre, l'interféromètre à DOE dans le plan de Fourier est utilisé pour sonder la dynamique rotationnelle du dioxyde de carbone au voisinage des trois quarts de sa période de rotation fondamentale, $\frac{3}{4}T_{0,rot} = 32$ ps. Une seule impulsion de pompe est utilisée. Les polarisations des faisceaux de pompe et de sonde sont parallèles. La phase et l'amplitude sont déterminées de la même façon que pour l'azote dans la section précédente. D'après la loi de la coupure, l'éclairement de génération est estimé à $1,2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$.

Les résultats présentés en figure 2.26 (b) montrent un maximum de contraste pour la dernière harmonique détectée, ici H_{27} . Pour H_{23} , l'amplitude est minimale quand les molécules sont alignées parallèlement au laser en raison du plan nodal contenant l'axe moléculaire que présente l'orbitale HOMO du dioxyde de carbone ($\tau = 32,1$ ps). L'amplitude passe ensuite par un maximum lorsque les molécules sont alignées perpendiculairement à la polarisation du laser de génération ($\tau = 32,5$ ps). Pour H_{27} , un maximum local est observé à l'intérieur du creux centré en $\tau = 32,25$ ps.

La figure 2.26 (a) montre l'évolution de la phase de H_{19} , H_{23} et H_{27} en fonction du retard entre les impulsions de pompe et de sonde autour de $\tau = \frac{3}{4}T_0$. Le saut de phase de π se produit cette fois pour H_{27} , qui se trouve être le

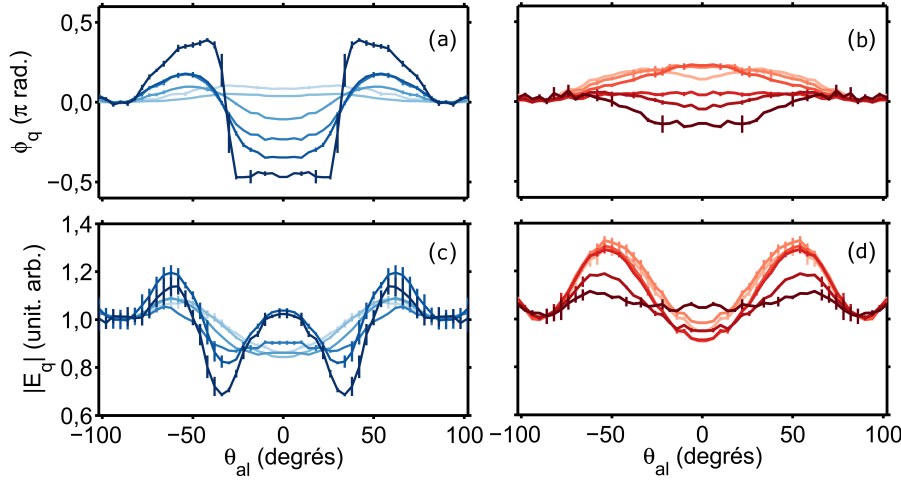


FIGURE 2.27: Evolution de la phase en π radians (a) et de l'amplitude (c) des trajectoires courtes de H_{13} (en bleu clair) à H_{23} (en bleu foncé) générées dans le dioxyde de carbone en fonction de l'angle d'alignement θ_{al} . τ est fixé de 21,3 ps. Evolution de la phase en π radians (b) et de l'amplitude (d) des trajectoires longues de H_{13} (en rouge clair) à H_{23} (en rouge foncé) pour les mêmes données expérimentales. Les phases et amplitudes ont été moyennées sur les zones de l'espace spatio-spectral repérées sur la figure 2.28. Résultats expérimentaux obtenus avec le laser AURORE en collaboration avec Y. Mairesse, V. Blanchet et A. Ferré.

dernier ordre harmonique détecté, comme dans le cas de l'expérience décrite dans [157]. Ce saut de phase est beaucoup moins brutal que celui présenté par Lock et al. [107]. L'article IV montre les données de phase et d'amplitude mesurées autour de $\frac{1}{2} T_0$ qui présentent également un maximum de contraste d'intensité et une évolution douce de la phase d'amplitude π pour H_{27} . Enfin, en fixant τ à $\frac{3}{4} T_0$ et en variant θ_{al} la même observation expérimentale est faite pour H_{27} (données non-montrées), avec un déphasage de seulement $\frac{\pi}{2}$ à H_{27} . Ce déphasage plus faible est dû à une distribution angulaire moins piquée à $\frac{3}{4} T_0$ qu'à $\frac{1}{2} T_0$.

Les résultats que nous avons obtenus ici semblent confirmer le modèle multi-orbitaire. En effet, le fait que le saut de phase de π soit observé dans chaque expérience pour le dernier ordre harmonique visible est un signe que la position de cette interférence destructive dépend fortement de l'éclairement de génération. Cela peut se comprendre comme un effet de coupure, les orbitales plus liées ayant un I_p plus élevé doivent avoir une coupure plus haute et leur contribution est augmentée dans la coupure du spectre. Il faut toutefois noter que dans un passé récent, les deux interprétations ont eu tendance à évoluer, les partisans des interférences structurales prenant en compte le degré d'alignement dans leur simulations ([144, 182]) et ceux des interférences dynamiques décrivant plus précisément la structure de chaque orbitale ([91]).

2.7.4 Spectroscopie hautement non-linéaire étendue aux trajectoires longues dans les molécules alignées

En gardant le même dispositif expérimental que celui décrit en section 2.7.2, mais en n'utilisant qu'une seule impulsion pompe et en décalant les MCP afin de pouvoir caractériser les ordres harmoniques plus élevés, des mesures de phase dans le dioxyde de carbone puis dans l'azote sont effectuées

avec le laser AURORE. Cette fois-ci, τ est fixé à $\frac{1}{2} T_{0,\text{rot}}$ et c'est la polarisation de la pompe qui est modifiée au moyen d'une lame demi-onde. La distribution angulaire des molécules a alors une forme de 8, c'est-à-dire qu'elle est piquée autour de la direction de polarisation de l'impulsion pompe. La direction de recollision du paquet d'onde électronique avec la molécule est modifiée par rapport à l'axe inter-nucléaire de la molécule diatomique en changeant θ_{al} .

Spectroscopie harmonique des niveaux électroniques du dioxyde de carbone résolue en chemins quantiques

Ce type d'expérience de spectroscopie moléculaire hautement non-linéaire a déjà été mené dans le dioxyde carbone par Smirnova et al. [157]. Les améliorations escomptées de ces nouvelles expériences résident dans :

- le fort degré d'alignement des molécules autorisé par la faible température rotationnelle des gaz délivrés par la vanne Even-Lavie,
- la haute résolution de phase grâce à l'utilisation de l'interféromètre à DOE,
- l'extension de la spectroscopie harmonique de phase aux trajectoires longues.

Cela doit permettre de lever l'ambiguïté entourant l'interprétation des résultats obtenus.

En suivant la méthode d'analyse par ondelettes décrites en section 2.6.3, la phase et l'amplitude des radiations apparaissant sur l'axe optique et centrées sur la composante spectrale centrale de l'harmonique sont déterminées et représentées en figure 2.27 (a) et (c). L'éclairement de génération est estimé à $0,8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$. Ces résultats sont compatibles avec ceux présentés dans [157] mais beaucoup mieux résolus angulairement. Ainsi la variation progressive de phase d'amplitude 2 radians observée pour H_{23} entre 0 et 90 degrés par les auteurs de la référence [157], devient un saut de phase d'amplitude 2,5 radians, centré autour de 35 degrés en coïncidence avec un minimum d'amplitude. La phase redescend ensuite de $0,4 \pi$ avec une pente plus douce de 35 à 90 degrés. Les harmoniques H_{17} à H_{21} partagent ces tendances avec H_{23} , mais avec des amplitudes de variation plus faibles. En revanche H_{13} et H_{15} ont un comportement qualitativement différent, avec une phase qui diminue de 0 à 90 degré. Les amplitudes de variation de la phase pour ces deux harmoniques sont faibles. Cette répartition des harmoniques en deux groupes reste valable pour les variations d'amplitude. Si un maximum absolu se produit entre 62 et 66 degrés pour tous les ordres harmoniques, les quatre ordres les plus élevés sont marqués par un maximum local à 0 degrés, là où H_{13} et H_{15} montrent un minimum absolu.

O. Smirnova a récemment proposé que ces variations pourraient être liées à des changements du poids relatif de quatre orbitales impliquées dans l'émission, contrôlé par l'angle d'alignement θ_{al} . L'évolution des phases donnerait alors accès à une différence de phase entre les différents canaux à l'ionisation. Les résultats expérimentaux présentés dans cette section sont actuellement analysés par le groupe théorique d'O. Smirnova pour comparaison avec ce nouveau modèle prenant en compte les 16 possibilités de couplage entre les quatre canaux d'ionisation impliqués.

Notre protocole d'analyse permet également de dégager des variations de phase hors axe optique et spectral, par l'analyse en ondelettes élémentaire présentée au paragraphe 2.6.3. Que se passe-t-il dans les zones de l'image qui sont en dehors de l'axe optique et de la composante spectrale centrale de l'harmonique ? Pour représenter complètement les cartes de phase et d'amplitude, il faut trois dimensions : une première pour la divergence du faisceau harmonique θ , une deuxième pour le spectre ν et une dernière pour le pa-

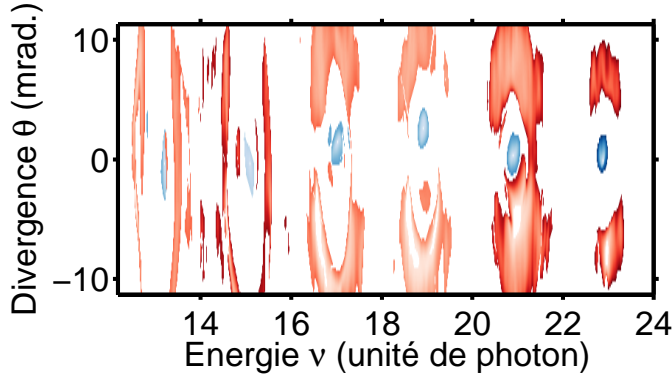


FIGURE 2.28: Carte spatio-spectrale de l'écart $\epsilon^{\nu_0,\theta_0}(\nu,\theta)$ entre (ν,θ) et une référence (ν_0,θ_0) lorsque la référence est sur l'axe spectral et proche de l'axe optique (spectre *bleu*), en dehors de l'axe optique (spectre *rouge*). Une fonction $\epsilon^{\nu_0,\theta_0}(\nu,\theta)$ est définie par ordre harmonique.

ramètre d'excitation θ_{al} . Ce type de représentation étant difficile à réaliser et souvent peu pratique à interpréter, une autre façon de mettre en valeur les résultats a été développée. Il s'agit de regrouper ensemble tous les couples de points (ν,θ) de l'espace spatio-spectral présentant le même comportement en fonction de θ_{al} avec un certain taux d'acceptance. Ainsi différentes zones de l'espace spatio-spectral peuvent être identifiées et représentées en deux dimensions. Bien entendu, la recherche des couples de points (ν,θ) se fait à l'intérieur d'un seul ordre harmonique. Par ailleurs, ce sont les évolutions de phase et d'amplitude normalisées qui sont prises en compte pour permettre le regroupement de couples de points qui ont le même comportement avec θ_{al} , mais une amplitude globalement plus faible ou un décalage global de la phase. L'équation 2.25 permet de formaliser cette procédure, en donnant l'expression analytique de l'écart entre le comportement du champ électrique $|E_{\nu,\theta}(\theta_{al})|e^{i\phi_{\nu,\theta}(\theta_{al})}$ avec l'angle d'alignement θ_{al} au point (ν,θ) et celui de référence mesuré au point (ν_0,θ_0) :

$$\epsilon^{\nu_0,\theta_0}(\nu,\theta) = \sqrt{\sum_{\theta_{al}} \left| \frac{E_{\nu,\theta}(\theta_{al})}{E_{\nu_0,\theta_0}(\theta_{al})} e^{i(\phi_{\nu,\theta}(\theta_{al}) - \phi_{\nu_0,\theta_0}(\theta_{al}))} \right|^2} \quad (2.25)$$

Deux cartes spatio-spectrales de l'écart $\epsilon^{\nu_0,\theta_0}(\nu,\theta) \leq \epsilon_0$ pour deux couples de référence (ν_0,θ_0) sont montrées en figure 2.28. L'un correspond à des émissions près de l'axe optique et de l'axe spectral (en bleu) et l'autre à des émissions en dehors de ces deux axes (en rouge). Deux spectres distincts peuvent alors être reconstruits. Le spectre *bleu* peut être associé sans ambiguïté aux trajectoires courtes. Le spectre *rouge* donne une idée de la zone spatio-spectrale où apparaissent les trajectoires longues. Il faut cependant garder en mémoire que la représentation sous forme de carte est un moyen d'organiser l'information contenue dans les données expérimentales qui sont beaucoup plus riches puisque les variations de phase et d'amplitude en fonction de θ_{al} sont déterminées pour tous les points de l'espace spatio-spectral où il y a du signal.

Les couples (ν_0,θ_0) ainsi que la valeur de ϵ_0 ont été choisis harmonique par harmonique afin de donner une forme de disque aux zones tracées en bleu sur la figure 2.28 et une forme d'anneau à celles tracées en rouge. Cette méthode est justifiée par les résultats qu'elle porte : en figure 2.27, les évolutions de la phase (encart b) et de l'amplitude (encart d) en fonction de θ_{al} moyennées sur les zones *rouges* présentées en figure 2.28, sont très différentes

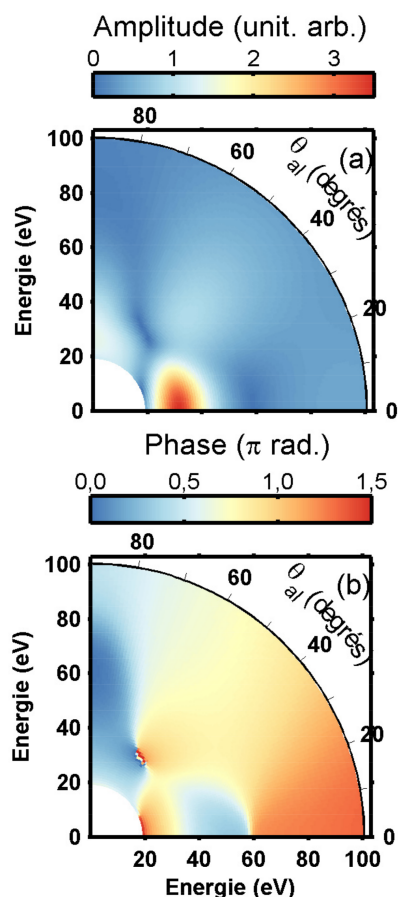


FIGURE 2.31. Amplitude (a) et phase (b) de la composante parallèle du dipôle de photionisation du canal X de l'azote d'après Lucchese et al. [110]

de celles associées aux trajectoires courtes et quoique moins contrastées, elles sont bien réelles. Cela constitue la preuve que deux dynamiques attosecondes différentes peuvent être sondées lors d'une seule et même expérience. Le fait de les associer aux trajectoires courtes ou longues est une seconde étape.

En se plaçant dans l'hypothèse où les phases et amplitudes mesurées dans les deux zones sont bien liées aux deux premières trajectoires quantiques impliquées dans la GHOE, l'absence de maximum local autour de 0° dans l'amplitude de H_{17} à H_{23} laisse penser que pour ces trajectoires, le changement d'orbitale n'a pas eu lieu et que seule la HOMO a contribué à la GHOE. Cela est cohérent avec l'hypothèse que les trajectoires longues sont générées pour des éclaircissements plus faibles que les trajectoires courtes (voir la section 2.4.2). Cependant un modèle théorique et des simulations sont nécessaires pour soutenir de telles conclusions. Notamment il serait bon d'effectuer des simulations macroscopiques pour identifier les zones spatio-spectrales où les trajectoires longues prédominent dans ces conditions expérimentales. D'autres effets peuvent en effet intervenir. Les trajectoires longues et courtes recombinent avec l'ion parent à des instants différents, séparés environ d'une demi-période laser, suivant l'ordre harmonique. Ainsi il se peut que la prédominance de la HOMO soit due à l'instant de recombinaison plutôt qu'à un éclaircissement de génération plus faible, étant donné que l'ion évolue pendant le processus de génération. Par ailleurs des dynamiques nucléaires peuvent entrer en jeu à ces échelles de temps [8, 39, 57, 134]. Il se peut aussi que le champ électrique laser réarrange les niveaux électroniques et change leur structure à la recombinaison.

Un détail intrigant peut encore venir perturber ces interprétations. H_{23} qui est l'harmonique de la coupure présente une contribution pour les trajectoires longues nettement séparée de celle des trajectoires courtes (figure 2.24 b) qui se retrouve aussi dans l'analyse par ondelettes. Or dans la coupure les trajectoires courtes et longues doivent converger. Est-ce le signe qu'une orbitale d' I_p plus faible intervient ici ? Mais pourquoi seulement dans la trajectoire longue ? D'autre part, les raies plasma visibles de part et d'autre de H_{21} sont les signes de la présence d'agrégats dans le milieu de génération. Si cette présence témoigne de la température très froide du milieu de génération, ce qui est bon pour la qualité d'alignement des molécules, les agrégats peuvent aussi contribuer à la GHOE [181] particulièrement hors axe pour les harmoniques proches de la coupure comme l'ont montré Ruf et al. [142]. Cependant la dépendance vis à vis de θ_{al} ne peut pas venir de ces agrégats qui sont a priori insensibles à la polarisation d'une impulsion de pompe arrivant 21,3 ps avant la sonde. La situation est donc particulièrement intrigante et les premiers résultats du groupe d'O. Smirnova doivent l'éclaircir.

Spectroscopie de phase au voisinage de la résonance de forme dans l'azote

Dans l'azote, la dépendance de la phase harmonique avec θ_{al} a été mesurée par interférométrie à deux sources par Lock et al. [107]. Elle a aussi été déterminée à partir d'un réseau transitoire d'alignement par Rupenyan et al. [143] et indirectement par Haessler et al. [59], en utilisant la technique RABITT. Selon Lock et al. [107], le paquet d'ondes rotationnel excité dans l'azote n'affecte pas la phase des harmoniques générées. Ce n'est pas le cas selon Haessler et al. [59] qui affirment que la phase est sensible à la fois à la structure de l'orbitale HOMO et à la dynamique de l'ion ayant lieu pendant la génération, c'est-à-dire à une contribution de la HOMO-1. Ce sont aussi les conclusions des articles I et II. Les dipôles utilisés pour expliquer les résultats observés sont calculés en ondes planes et reflètent donc principalement la distance interatomique de la molécule. En revanche, d'après Rupenyan et al. [143] un

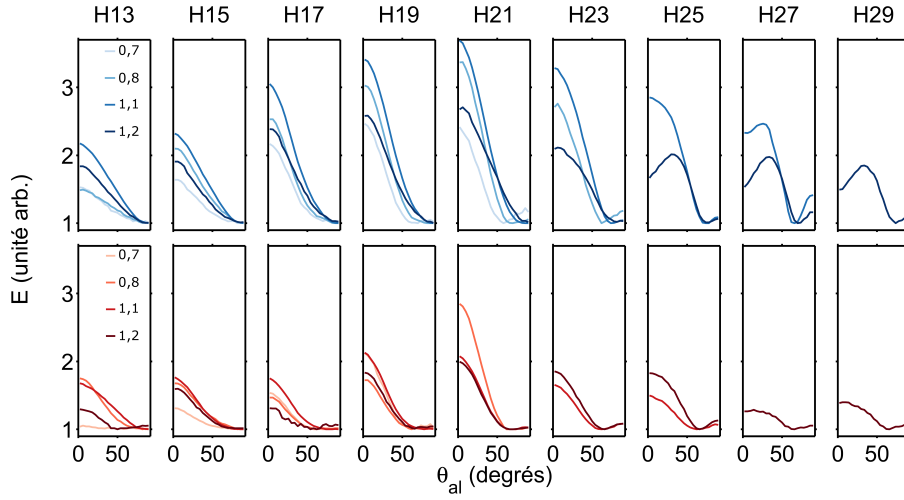


FIGURE 2.29: Amplitude de H_{13} à H_{29} générées dans l'azote fonction de l'angle d'alignement θ_{al} , à 4 éclaircements de génération (les différentes tonalités de couleur) donnés en unité de $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ pour les trajectoires courtes (bleus) et les trajectoires longues (rouges). L'amplitude est normalisée à son minimum pour chaque courbe. Résultats expérimentaux obtenus avec le laser AURORE en collaboration avec Y. Mairesse, V. Blanchet et A. Ferré.

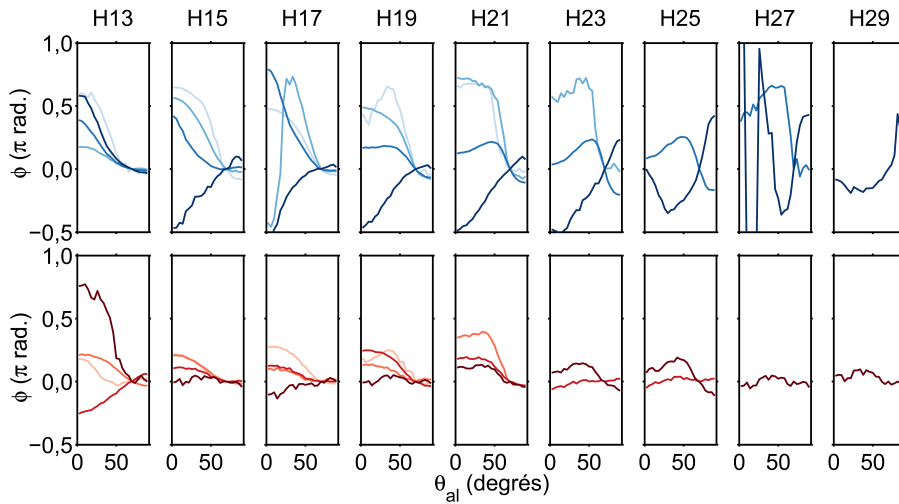


FIGURE 2.30: Phase de H_{13} à H_{29} générées dans l'azote en fonction de l'angle d'alignement θ_{al} , à 4 éclaircements de génération. Le code couleur est le même que celui utilisé pour la figure 2.29. La phase est normalisée à 90° . Résultats expérimentaux obtenus avec le laser AURORE en collaboration avec Y. Mairesse, V. Blanchet et A. Ferré.

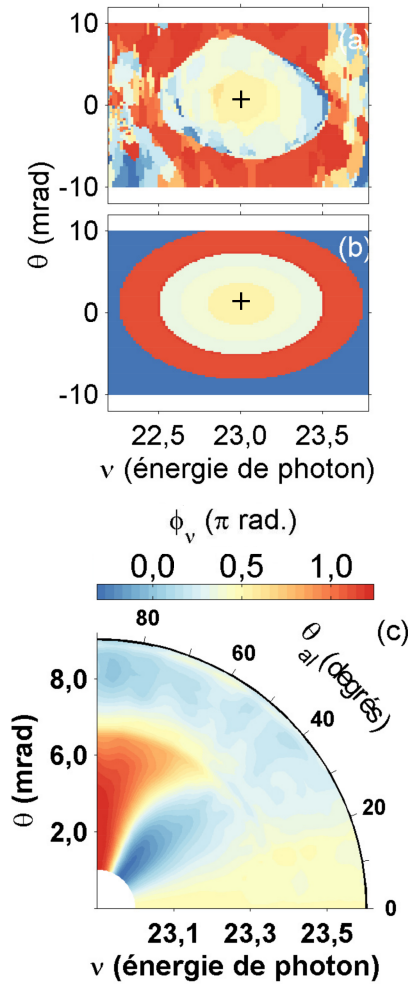


FIGURE 2.32. (a) Carte spatio-spectrale regroupant par couleur les couples (ν_0, θ_0) qui présentent la même valeur de θ_{al}^{max} , angle d'alignement pour lequel la phase de H_{23} est maximale. Le bleu correspond à 0° et le rouge à 90° . (b) Cercles concentriques d'épaisseur $0,015\omega_0$ sur lesquels la phase spatio-spectrale représentée dans l'encart (c) est définie. La couleur de chaque cercle correspond à la valeur la plus probable de θ_{al}^{min} sur ce cercle. Le code couleur est le même que pour l'encart (a) sauf le bleu qui indique ici que la phase n'a pas été analysée dans cette zone. (c) Evolution de la phase de H_{23} avec θ_{al} résolue spatio-spectralement. En abscisses, l'énergie de photon et en ordonnées, la divergence correspondante. Cette correspondance est établie grâce aux comportements de phase homogènes. Carte lissée.

seul canal d'ionisation est suffisant pour interpréter les variations de phase observées à condition de prendre en compte la structure de l'ion impliqué dans l'étape de recombinaison du POE. En particulier la présence d'une résonance de forme dans le canal d'ionisation $3\sigma_g \rightarrow k\sigma_u$ de l'azote pour des photons de 30 eV [110], joue un rôle important dans l'émission harmonique.

En attendant de pouvoir exciter un paquet d'ondes vibrationnel dans l'azote, les différents modèles évoqués précédemment ont été testés en réalisant des mesures de phase dans l'azote aligné par interférométrie optique à deux sources. Le dispositif utilisé est exactement le même que celui utilisé pour le dioxyde de carbone dans la sous-section précédente. Les mesures sont également réalisées à $\frac{1}{2}T_0$ en variant θ_{al} . Dans cette section, l'amplitude (figure 2.29) et la phase (figure 2.30) de l'émission harmonique dans la région spectrale de la résonance de forme de l'azote sont étudiées expérimentalement pour les trajectoires courtes et longues suivant le même procédé que celui décrit précédemment pour le dioxyde de carbone et ce pour quatre éclaircissements de génération de $0,7$ à $1,2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$. Sur l'amplitude, la résonance de forme est clairement visible autour de $\theta_{al} = 0^\circ$ pour H_{19} et H_{21} avec un maximum de contraste pour H_{21} , en particulier sur les trajectoires courtes et pour des éclaircissements de génération intermédiaire ($0,8$ et $1,1 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$). En ce qui concerne les trajectoires longues, cet effet est beaucoup moins prononcé. Les variations d'amplitude de H_{17} et H_{23} sont également marquées par la résonance de forme. A partir de H_{25} jusqu'à H_{29} , un minimum local apparaît dans l'amplitude au voisinage de 0° . L'apparition de ce minimum est fortement lié à l'éclaircissement de génération et à la trajectoire électronique considérée. Autour de $\theta_{al} = 90^\circ$, les variations d'amplitude diffèrent d'un éclaircissement de génération à l'autre et ce, dans les trajectoires longues comme dans les trajectoires courtes. En particulier, un maximum local est observé pour les ordres harmoniques proches de la coupure pour les trajectoires courtes. En revanche pour les trajectoires longues, si ce maximum local n'est pas présent pour tous les éclaircissements de génération, il apparaît avant la coupure. Par exemple pour un éclaircissement de $1,2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$, le maximum local apparaît dès H_{21} pour les trajectoires longues, alors qu'il n'arrive qu'à H_{25} pour les trajectoires courtes.

En ce qui concerne la phase, globalement les variations sont plus importantes pour les trajectoires courtes que pour les trajectoires longues. Pour les trajectoires courtes et des éclaircissements de génération inférieurs à $1,2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$, la courbure de phase au voisinage de 0° s'inverse au passage de la résonance de forme. Les phases mesurées montrent une grande dépendance à l'éclaircissement de génération, y compris au voisinage de la résonance de forme, ce qui incite à penser que des dynamiques attosecondes ont lieu pendant la GHOE dans l'azote à ces éclaircissements de génération. La modélisation de ces phénomènes est en dehors du cadre de ce manuscrit. Cependant Divéki et al. [39] ont montré que la phase de l'émission harmonique dépend fortement de l'intensité de génération par des mesures RABITT pour différents θ_{al} et ce en raison de l'implication du canal d'ionisation A et de la dynamique vibrationnelle présente dans ce dernier. Comme cela est visible sur la figure 2.32, à l'intérieur d'une harmonique, ici H_{23} générée à un éclaircissement de $1,1 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$, l'évolution de la phase avec θ_{al} dépend fortement des coordonnées spatio-spectrales de l'harmonique considérée. Les coordonnées spatio-spectrales sont réparties sur des cercles concentriques représentés dans l'encart (b), sur lesquels la moyenne de la phase est effectuée. La dépendance de la phase en θ_{al} est reportée dans l'encart (c) pour chacun des cercles auxquels sont associés une valeur de divergence et une valeur de désaccord par rapport à la valeur centrale du spectre de l'harmonique. En moins de $0,5\omega_0$, énergie d'un photon IR, la variation maximale de phase avec θ_{al} passe de $\frac{\pi}{2}$ à $\frac{\pi}{10}$ et la valeur de θ_{al} réalisant l'extremum de phase passe de 54° à 34° . Au-

dessus de $0,5\omega_0$, les variations de phase changent qualitativement de forme de façon spectaculaire : c'est sans doute l'apparition des trajectoires longues. Cette façon d'analyser la phase rend compte d'une forte dépendance du comportement de la phase harmonique à l'échelle femtoseconde c'est-à-dire du cycle IR de génération, ce qui peut être interprété comme une dépendance de la phase vis-à-vis de l'intensité de génération ou bien comme une modification du milieu de génération cycle après cycle. Un effet du champ électrique sur la structure de la molécule à la recombinaison du POE est également à envisager, mais aucune étude théorique n'a démontré une telle influence, le champ électrique étant généralement considéré comme égal à zéro lors de la recombinaison, ce qui n'est pas loin d'être vrai dans la coupure. En tout état de cause, ces mesures de phase résolues spatio-spectralement montrent sans ambiguïté que la divergence harmonique tout comme la dérive de fréquence harmonique à l'échelle femtoseconde dépend de l'angle d'alignement des molécules.

Récemment des modèles théoriques ont été proposés pour prendre en compte la présence dans le continuum électronique d'une résonance de forme au moment de la recombinaison. Un des modèles propose que la présence de cette structure retarde la recombinaison et se comporte comme un piège pour l'électron. Un modèle en 4 étapes a même été proposé par Strelkov [163]. Tudorovskaya and Lein [173] ont confirmé que ce modèle était physiquement possible par des calculs reposant sur la résolution de l'équation de Schrödinger résolue en temps. Leur étude comprend aussi des simulations macroscopiques pour deux situations : un temps de vie de la résonance plus long ou moins long que la durée du cycle optique. Dans le cas de l'azote, la résonance de forme a une largeur de 4 eV [110] lorsque la molécule est à l'équilibre, ce qui lui confère un demi temps de vie de 150 as. Cette valeur est bien en-dessous de la période du cycle optique à 800 nm, ce qui ne permet pas de tester les prédictions théoriques de Tudorovskaya and Lein [173]. Par ailleurs, le dipôle de photoionisation calculé par Lucchese et al. [110] présente près de la résonance de forme une phase spectrale linéaire, comme prévu par Strelkov [163] (voir figure 2.31). Cependant, le RABITT n'est pas une méthode de mesure très adaptée pour mesurer des évolutions linéaires de la phase avec l'énergie car cette technique permet de mesurer la dérivée de la phase à la dérive de fréquence propre à la GHOE près et non pas directement la phase elle-même. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, cette technique permet d'accéder à la dérivée de la phase spectrale à une constante près car le délai de groupe absolu est difficile à mesurer. Il n'est donc pas très étonnant que l'effet de la résonance de forme sur les traces RABBIT n'ait été vu ni par Haessler et al. [59], ni par Diveki et al. [39].

Pour étudier cet effet en détail, une possibilité serait de modifier cette résonance de forme, par exemple en excitant un paquet d'ondes vibrationnel dans l'azote. Comme l'ont montré Dehmer et al. [35], la position, le temps de demi-vie et l'intensité de la résonance de forme dépendent fortement de la distance interatomique de la molécule. Cependant, cela constitue un réel défi technologique. En effet, si on fait l'analogie avec ce qui se fait actuellement pour les paquets d'ondes rotationnels, pour exciter un paquet d'ondes vibrationnel équivalent, il faudrait des impulsions de pompe ayant un spectre extrêmement large (quelques électron-volts) et pour sonder cette dynamique des impulsions de sonde très courtes (de l'ordre de la centaine d'attosecondes).

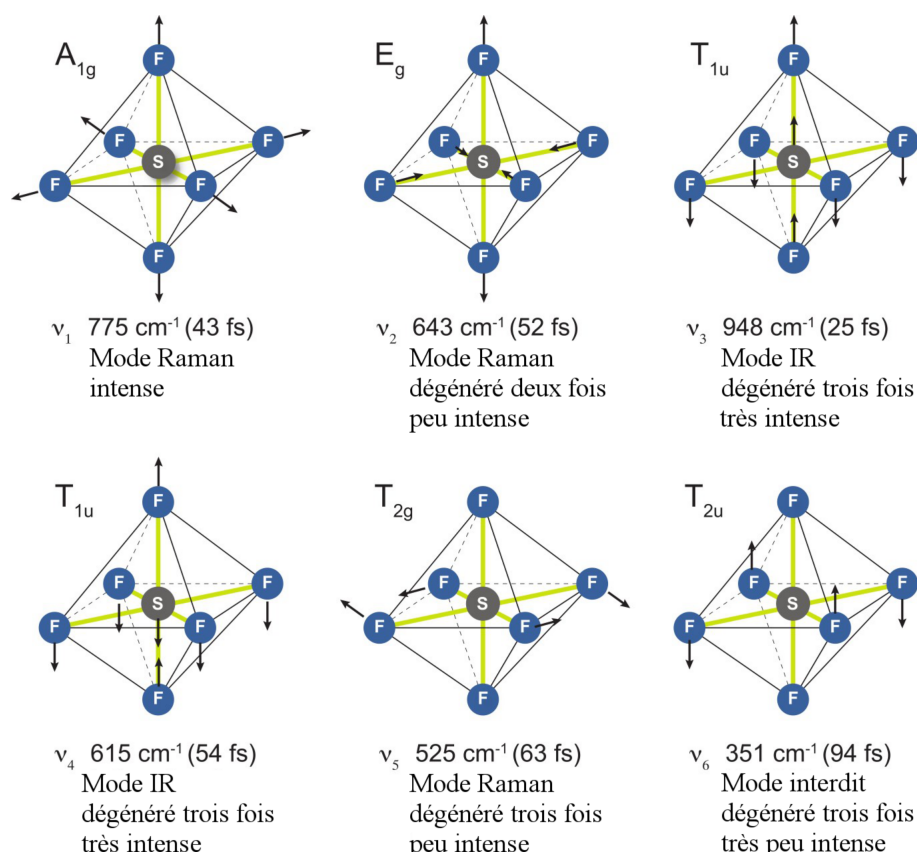


FIGURE 2.33: Modes de vibration normaux de SF_6 adaptés de la référence [184]. Pour chaque mode sont donnés le nombre d'onde, la période, la dégénérescence et l'activité du mode.

2.7.5 Spectroscopie de phase des modes de vibration de l'hexafluorure de soufre

L'hexafluorure de soufre

L'hexafluorure de soufre (SF_6) est une espèce chimique gazeuse pour une large gamme de température, inerte et très riche spectralement dans la région où le processus de GHOE a lieu (20 eV au-dessus du premier seuil d'ionisation). Les orbitales HOMO et HOMO-4 sont séparées par moins de 5 eV [66]. Toutes ces orbitales moléculaires de valence, représentées en figure 2.35, sont susceptibles de participer à la GHOE. Par ailleurs, certains de ces canaux d'ionisation présentent des résonances [67]. Enfin, il a été démontré par Walters et al. [185] qu'il est possible d'exciter deux ou trois modes de vibration de SF_6 avec des impulsions laser de quelques dizaines de femtosecondes et que la GHOE avec ces mêmes impulsions est une sonde qui permet de résoudre temporellement les vibrations induites. Les modes de vibration normaux qui sont susceptibles d'être excités dans nos conditions expérimentales sont représentés en figure 2.33.

Résultats expérimentaux

Avant cette thèse, la spectroscopie harmonique des vibrations de SF_6 étaient limitée à l'étude des oscillations du rendement harmonique avec le

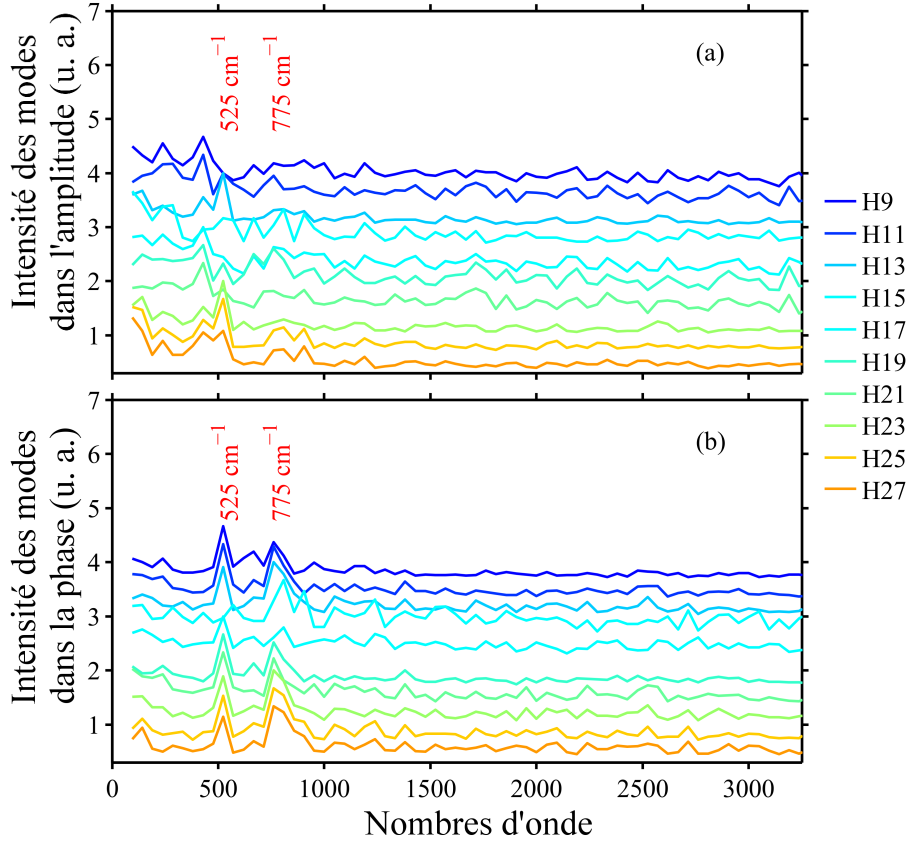


FIGURE 2.34: Module de la transformée de Fourier des oscillations (a) de l'amplitude harmonique et (b) de la phase harmonique avec le retard pompe-sonde. Deux modes de vibration sont visibles dans les oscillations de la phase : le mode à 525 cm^{-1} et le mode à 775 cm^{-1} , contre principalement un seul mode dans les oscillations de l'amplitude : le mode à 525 cm^{-1} , tandis que le mode à 775 cm^{-1} est très faible. Résultats expérimentaux obtenus avec le laser AU-RORE en collaboration avec Y. Mairesse, V. Blanchet et A. Ferré.

retard pompe-sonde [184]. Nous présentons ici des mesures expérimentales¹⁰ des variations de la phase harmonique induites par les vibrations de SF_6 .

Les résultats expérimentaux présentés ici ont été obtenus avec le laser AU-RORE qui présente une bande spectrale suffisamment large pour exciter en phase jusqu'à trois modes de vibration de SF_6 . Le schéma expérimental est celui décrit en figure 2.16. La durée de l'impulsion laser de génération, 27 fs, autorise la résolution des vibrations les plus lentes de SF_6 . Cependant, même pour le mode ν_5 , la durée d'impulsion laser est à peine deux fois plus courte que la période de vibration. Pour avoir une résolution acceptable du phénomène, il faudrait au minimum un rapport de 8 à 10 entre le temps caractéristique de la dynamique sondée et la durée de l'impulsion de sonde, c'est-à-dire des impulsions de génération de 4 ou 5 fs. Remarquons cependant que notre compréhension du mécanisme de GHOE dans le modèle SFA, nous permet d'établir une relation temps-fréquence, entre les cycles à l'intérieur de l'impulsion de génération et les composantes spectrales d'une harmonique : la partie *bleue* du spectre est générée sur le front montant de l'impulsion, tandis que la partie *rouge* du spectre est générée sur le front descendant. Par conséquent, en effectuant une analyse résolue spectralement, il est possible d'accroître la

¹⁰. Ces expériences font partie d'une étude spectroscopique plus large de SF_6 dont les résultats sont exposés dans la thèse de D. Staedter [162]

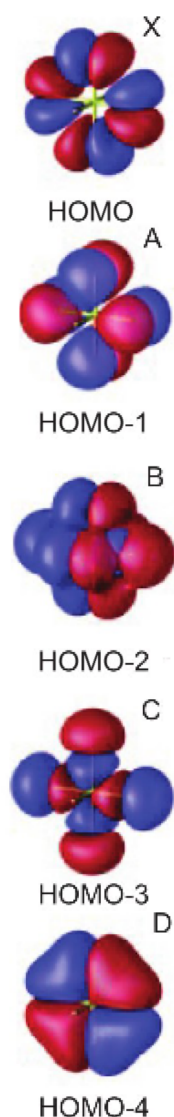


FIGURE 2.35. Quatre premières orbitales de valence de l'hexafluorure de soufre.

résolution des vibrations de la molécule excitée. Ce type d'analyse n'est pas présenté ici.

Le principe des expériences présentées ici est identique à celui des sections précédentes : le DOE binaire est placé dans le faisceau de génération pour créer deux sources. Une des deux sources est pompée par un faisceau qui initie une dynamique vibrationnelle, tandis que l'autre source reste non-pompée et sert de référence. La phase et l'amplitude mesurées oscillent avec le retard pompe-sonde. Pour chaque ordre harmonique détecté, le module de la transformée de Fourier des oscillations de l'amplitude est présenté en figure 2.34 (a). Cela correspond au poids relatif des modes de vibration contribuant aux oscillations de l'amplitude harmonique. H_{23} , H_{25} et H_{27} sont modulés très nettement à 525 cm^{-1} et peu plus légèrement à 725 cm^{-1} . Pour les ordres harmoniques inférieurs, les modes de vibration sont moins marqués et des transitions apparaissent. Ainsi H_{13} est fortement modulée à 525 cm^{-1} , tandis que le rendement harmonique de H_{15} n'est quasiment pas affecté par les vibrations de SF_6 . Ce type de changement de régime peut être associé avec un changement de l'orbitale dominant la GHOE dans la gamme spectrale considérée. Chaque orbitale (voir la figure 2.35) de valence de SF_6 a des symétries qui lui sont propres. Par conséquent les modes de vibration du paquet d'onde nucléaire ne sont pas les mêmes suivant l'orbitale considérée et la réponse du milieu non-linéaire aux vibrations est modulée spectralement. Le fait que les changements d'orbitales soient brutaux peut être expliqué par la présence de résonances dans le continuum de SF_6 . En effet, comme nous l'avons déjà énoncé au paragraphe 2.7.4, dans le cas d'une résonance de forme, la structure électronique du continuum de la molécule peut être fortement distordue par les vibrations de la molécule.

Le poids relatif des modes de vibration contribuant aux oscillations de la phase harmonique est représenté en figure 2.34 (b). La comparaison avec l'encart (a) permet d'affirmer que la spectroscopie hautement non-linéaire de phase est beaucoup plus robuste que la spectroscopie d'amplitude. On peut attribuer cette propriété à la très bonne stabilité du dispositif interférométrique qui conserve la relation de phase entre les deux sources, même en présence de fluctuations tir à tir de l'intensité laser. En effet, la contribution des modes de vibration est beaucoup plus marquée sur ces mesures de phase que sur les mesures d'amplitude commentées précédemment. Dans le cas de la phase, les deux modes à 525 et à 775 cm^{-1} modulent la phase de l'émission de tous les ordres harmoniques. Seule H_{17} est moins modulée que les autres harmoniques. Là encore un changement d'orbitale peut être évoqué.

Conclusion

Grâce à la grande stabilité de l'interféromètre à DOE que nous avons développé au cours de cette thèse, nous avons pu mesurer les variations de la phase et de l'amplitude harmonique induites par les vibrations de SF_6 . Nous avons démontré que la spectroscopie de phase était beaucoup plus sensible aux vibrations que la spectroscopie d'amplitude. Nous avons pu peupler au moins deux modes de vibration de SF_6 en phase et résoudre les oscillations qu'ils induisent sur l'amplitude et la phase de la GHOE. Les vibrations du cyclohexane ont également pu être sondées par GHOE (résultats non montrés). L'interprétation de ces résultats expérimentaux est en cours. Elle devra expliciter dans quelles proportions les différentes orbitales de valence de SF_6 sont impliquées dans la GHOE et comment les vibrations de la molécule modulent ces proportions.

2.8 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons introduit l'utilisation d'un masque de phase binaire placé dans le faisceau de génération pour créer deux foyers séparés spatialement et synchronisés temporellement. À l'aide d'un code tridimensionnel, nous avons simulé la GHOE dans l'argon en présence de ce masque de phase et nous avons étudié les effets de la géométrie de focalisation sur le recouvrement des émissions harmoniques issues des deux sources en champ lointain. Puis en remplaçant l'argon dans une des deux sources par du krypton, nous avons démontré le lien entre la phase du dipôle SFA et la phase mesurée en champ lointain. Dans le plateau, un bon accord est trouvé avec les valeurs calculées pour l'éclairement pic pour les trajectoires courtes et un éclairement environ deux fois plus faible pour les trajectoires longues. À l'aide de ces simulations, nous avons également prédit l'effet de l'ionisation du krypton sur la phase mesurée en champ lointain.

Nous avons ensuite pu vérifier expérimentalement les prédictions numériques quant au recouvrement des faisceaux harmoniques en champ lointain. Nous avons alors utilisé l'interféromètre à DOE développé pour des expériences de spectroscopie de phase hautement non linéaire dans les molécules alignées :

- dans l'azote au voisinage du seuil, où nous avons mesuré des structures de phase inversées,
- à l'intérieur d'une structure d'alignement du dioxyde de carbone, pour lequel nos résultats permettent de lever la contradiction existant entre les résultats de Zhou et al. [201] et ceux de Smirnova et al. [157] en faveur de ces derniers.

Ces expériences nous ont permis de certifier que la précision de l'interféromètre que nous avons développé est meilleure que $\frac{\lambda}{100}$ dans tous les cas étudiés dans cette thèse.

Pour identifier plus finement les processus à l'oeuvre, nous avons proposé une analyse en ondelettes rudimentaire des figures d'interférence qui nous permet de dresser la carte spatio-spectrale des modulations de phase dues à l'alignement des molécules. Cette analyse nous permet de résoudre les contributions des trajectoires courtes et des trajectoires longues. Ces résultats sont en cours d'interprétation et devraient conduire à une compréhension plus approfondie de la contribution de la résonance de forme du canal X à la GHOE dans l'azote. À partir de l'analyse de ces résultats en collaboration avec le groupe d'O. Smirnova, nous pensons pouvoir préciser le poids relatif des différentes orbitales de valence impliquées dans la GHOE dans le dioxyde de carbone et mettre en évidence la contribution d'une phase d'ionisation entre les différents canaux correspondants. Enfin nous montrons que l'interféromètre à DOE que nous avons développé est suffisamment stable pour résoudre les oscillations de la phase avec les vibrations de l'hexafluorure de soufre.

SPECTROSCOPIE HARMONIQUE BIDIMENSIONNELLE DE L'ÉMISSION MOLÉCULAIRE RÉSOLUE EN ANGLE ET EN ÉNERGIE

3.1 Principe de la cartographie de l'espace des configurations

La GHOE dans les molécules linéaires met en jeu des paquets d'ondes électroniques dont les vecteurs d'onde \vec{k} au moment de la recombinaison ont des amplitudes couvrant une large gamme d'énergie et des directions quelconques par rapport à l'axe des molécules. Les deux grandeurs importantes associées à l'échelle microscopique sont la norme $|\vec{k}|$ et la direction de recombinaison du paquet d'ondes électroniques, définie par l'angle θ entre l'axe internucléaire porté par le vecteur \vec{e}_x et \vec{k} , tel que $k_x = \vec{k} \cdot \vec{e}_x = |\vec{k}| \cos(\theta)$. À l'échelle macroscopique, ces deux grandeurs sont associées à l'énergie de photon et à l'angle d'alignement des molécules par rapport à la polarisation du laser de génération. L'espace des configurations est défini comme l'ensemble des coordonnées $(\hbar\omega, \theta_{al})$ accessibles expérimentalement et est représenté par la trame de fond des 4 encarts de la figure 3.1. Pour sonder la structure des orbitales moléculaires de valence impliquées dans la GHOE ainsi que les dynamiques attosecondes se produisant pendant la réalisation de ce processus, le schéma d'auto-sonde prévoit de caractériser l'amplitude, la phase et la polarisation des harmoniques d'ordre élevé en fonction de ces deux paramètres. Jusqu'à présent et en ce qui concerne la phase, toutes les études de spectroscopie moléculaire hautement non-linéaire n'avaient caractérisé que la dépendance de la phase de l'émission harmonique en fonction de l'un ou l'autre paramètre, mais jamais les deux en même temps. Smirnova et al. [157] et Zhou et al. [201] ont montré qu'il est possible de mesurer la dépendance de la phase avec l'angle d'alignement pour différents ordres harmoniques par des mesures d'interférométrie à deux sources, technique illustrée par la figure 3.1 (a). Boutu et al. [20], puis Haessler et al. [59] ont montré qu'il est possible de mesurer la dépendance de la phase avec l'énergie de photon pour différents angles d'alignement des molécules par des mesures RABBIT, technique illustrée par la figure 3.1 (b).

Chacune des deux approches donne une image incomplète de la carte de phase. Nous nous proposons de les combiner grâce au dispositif d'inter-

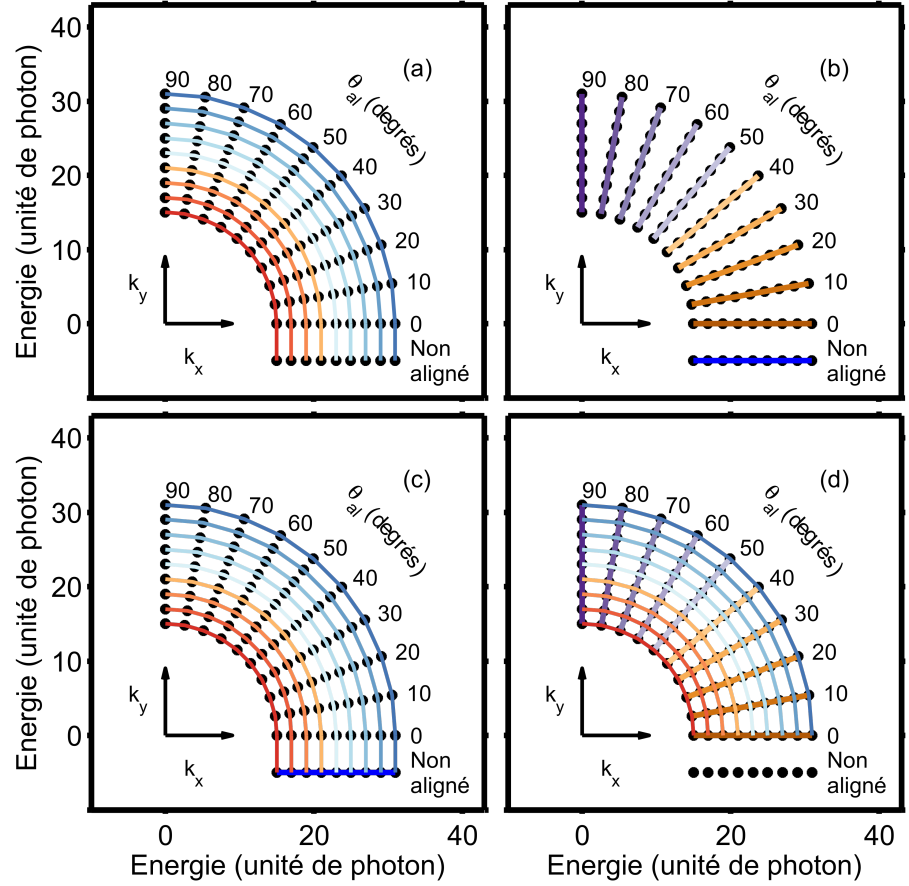


FIGURE 3.1: Carte représentant le pavage de l'espace des configurations bidimensionnel et la correspondance entre les composantes k_x et k_y du vecteur d'onde électronique \vec{k} et les grandeurs expérimentales que sont l'angle d'alignement θ_{al} et l'énergie de photon $\hbar\omega$. (a) Illustration de la détermination de la phase par la technique d'interférométrie à deux sources pour différents ordres harmoniques [107, 157, 201]. La phase est déterminée à une constante près qui dépend de l'ordre harmonique. (b) Illustration de la détermination de la phase par la technique RABBIT pour différents angles d'alignement comme présentée dans [20, 59] et les articles I et II. La phase est déterminée à une droite près qui dépend de l'angle d'alignement. (c) Illustration de la détermination de la phase par la technique CHASSEUR combinant la technique RABBIT avec l'interférométrie à deux sources. La phase est déterminée à une constante près qui est la même pour tous les points de l'espace des configurations. Les mesures de phase par interférométrie à deux sources sont reliées entre elles par l'intermédiaire d'une mesure RABBIT pour une des distributions angulaires pour lesquelles la phase a été déterminée, par exemple l'échantillon isotrope. (d) Illustration de la double cartographie de la phase (méthode MAMMOTH) en effectuant des mesures RABBIT pour chacune des distributions angulaires pour lesquelles la phase a été déterminée par interférométrie à deux sources.

férométrie à DOE présenté en section 2.3.3, avec lequel il devient possible d'effectuer les deux types de mesure exactement dans les mêmes conditions expérimentales. Non seulement, nous éliminerons ainsi un certain nombre de constantes arbitraires introduites pour compenser les lacunes de chaque approche, mais nous testerons aussi leur compatibilité et ainsi les théories de leurs mesures respectives présentées aux chapitres 1 et 2. Plus précisément, avec la technique CHASSEUR, acronyme de *Combined HARmonic Spectroscopy by two-Source EUv interferometry and RABITT*, illustrée en figure 3.1 (c), nous proposons de combiner M mesures de phase par interférométrie à deux sources avec une seule mesure de phase par interférométrie quantique (RABBIT) pour que deux points de l'espace des configurations soient reliés entre eux par un seul lacet sans constante arbitraire. Avec la méthode MAMMOTH acronyme de *Mixed Approches for the MeasureMent Of the Total Harmonic phases*, illustrée en figure 3.1 (d), nous proposons de combiner M mesures par interférométrie à deux sources avec N mesures RABBIT, pour que deux points de l'espace des configurations soient reliés entre eux par un très grand nombre de lacets différents, toujours sans aucune constante arbitraire.

Nous présenterons d'abord le dispositif expérimental permettant de combiner les mesures de phase par interférométrie à deux sources avec les mesures RABBIT. Nous détaillerons ensuite la technique CHASSEUR et présenterons la première reconstruction de carte de phase complète. Finalement nous décrirons la méthode MAMMOTH et l'algorithme qui la soutient, avec là encore des résultats expérimentaux.

3.2 Description de l'expérience

Dispositif expérimental

Les expériences de type CHASSEUR et MAMMOTH ont été réalisées sur le laser LUCA. Le DOE binaire décrit en section 2.3.3 est introduit dans le faisceau annulaire de génération du dispositif expérimental utilisé par Boutu et al. [20] et Haessler et al. [59] et pour les résultats reportés dans les articles I et II. Le faisceau laser est d'abord divisé en deux parties : un peu plus d'1 mJ est prélevé sur le faisceau incident pour aligner les molécules de façon non-adiabatique (voir figure 3.2). Ce bras de l'interféromètre est muni d'un atténuateur (lame demi-onde et deux polariseurs), d'un iris et d'une lame demi-onde pour contrôler l'angle θ_{al} entre les polarisations des impulsions de pompe et de sonde. De plus, une platine de translation micrométrique permet d'ajuster le retard entre ce faisceau de pompe et le faisceau de sonde à la femto-seconde près, ce qui est largement suffisant pour résoudre les dynamiques rotationnelles étudiées, de l'ordre de la centaine de femtosecondes dans l'azote. Le reste du faisceau est envoyé vers un interféromètre de Mach-Zehnder à miroirs troués. La partie annulaire est utilisée pour la GHOE, suivant la méthode décrite par Peatross et al. [136] (faisceau de sonde). La partie centrale est utilisée comme faisceau d'habillage pour les mesures RABBIT. Une platine de translation de précision nanométrique permet de synchroniser les impulsions de génération et d'habillage avec une précision de quelques dizaines d'attosecondes. Dans chacun des bras de l'interféromètre, un iris et un atténuateur, du même type que celui utilisé pour le faisceau d'alignement, sont mis en place pour ajuster la taille et l'éclairement de chaque faisceau de façon indépendante.

Les trois faisceaux sont focalisés dans le milieu de génération par la même lentille. Si les faisceaux de génération et d'habillage sont colinéaires, le faisceau d'alignement est décalé spatialement. Il est possible de lui imposer un petit angle par rapport à la direction de propagation du faisceau de génération

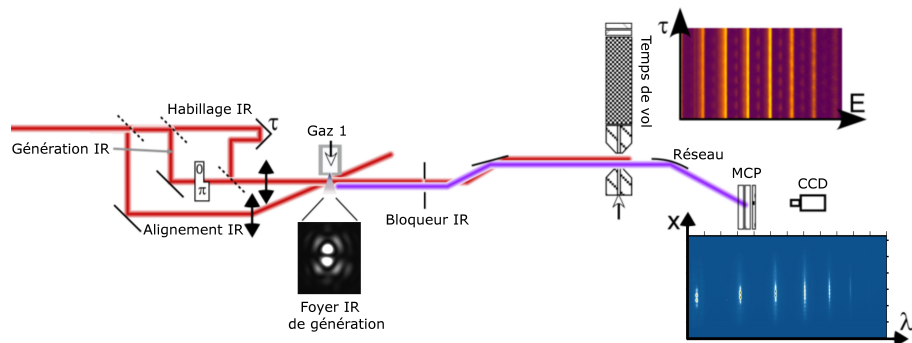


FIGURE 3.2: Dispositif utilisé avec le laser LUCA pour les expériences de type CHASSEUR et MAMMOTH combinant l'interférométrie à deux sources et la caractérisation RABBIT. Le DOE décrit en section 2.3.3 est placé dans le bras de l'interféromètre à miroirs troués correspondant au faisceau de génération annulaire [136]. Une ligne à retard de précision nanométrique est utilisée pour le faisceau d'habillage servant pour la caractérisation RABBIT. Une ligne à retard de précision micrométrique permet d'ajuster le retard entre l'impulsion d'alignement et les impulsions de génération et d'habillage. Une lame demi-onde placée dans le bras du faisceau d'alignement permet d'ajuster l'angle entre les polarisations des faisceaux de pompe et de sonde. Un miroir torique et un miroir plan permettent de refocaliser les harmoniques dans le spectromètre électronique à temps vol (MBES). Placés dans la configuration de Rowland, ces deux éléments optiques permettent d'imager le foyer harmonique créé dans la chambre de génération dans la région active du MBES. A cet endroit, les harmoniques peuvent soit ioniser le gaz cible servant pour les mesures RABBIT, soit poursuivre leur route vers le spectromètre à photon composé d'un réseau cylindrique à pas variable Hitachi et de galettes de micro-canaux (MCP) couplées à un écran de phosphore imagé par une caméra Basler A102f munie d'un objectif de caméra.

pour qu'au foyer de la lentille, il recouvre spatialement soit les deux sources à la fois, soit une seule des deux sources. Un miroir escamotable placé juste après la lentille de génération permet de dévier les faisceaux de génération et d'alignement vers une caméra CCD, munie d'un tube de 20 cm portant un objectif de microscope grandissant $10\times$, placé au foyer de la lentille. Une image expérimentale du faisceau laser IR mis en forme par un DOE binaire au foyer d'une lentille est présenté sur la figure 3.2.

Le gaz est distribué dans la chambre de génération par un jet pulsé par une vanne Attotech qui est synchronisée avec le laser par un signal électrique de déclenchement. Après réflexion sur un miroir plan, les harmoniques générées sont refocalisées par un miroir torique. Ceci permet de conserver tous les éléments du dispositif expérimental dans une configuration linéaire. L'infrarouge de génération est séparé de l'émission harmonique en champ lointain, juste avant la réflexion sur le miroir torique par un iris. En effet, le faisceau de génération est annulaire tandis que les harmoniques sont émises sur l'axe optique. La séparation s'effectue donc par filtrage spatial. Le faisceau d'habillage n'est pas affecté par ce filtrage spatial. La zone de collection d'un spectromètre électronique à temps de vol est placée au foyer du miroir torique, permettant les mesures de type RABBIT. Derrière le spectromètre électronique à temps de vol, le réseau cylindrique à pas variable ($1200 \text{ traits.mm}^{-1}$) décrit au chapitre 2 permet de réaliser une image spatio-spectrale de l'émission harmonique en champ lointain, grâce à un système d'imagerie (MCP, écran de phosphore, caméra CCD).

Faisabilité de la combinaison en un temps raisonnable

L'amélioration principale apportée par le dispositif expérimental proposé ici par rapport aux précédents est la possibilité de réaliser successivement des mesures de phase par interférométrie à deux sources, puis des traces RABBIT, dans cet ordre ou dans l'ordre inverse. Les deux types d'expériences peuvent être réalisées avec le même laser et dans les mêmes conditions expérimentales. Pour des lasers kiloHertz tels que les lasers PLFA et AURORE, une trace RABBIT de qualité dure quelques minutes et les mesures par interférométrie à deux sources environ 20 minutes. Pour un laser à 20 Hz comme le laser LUCA, la statistique est nécessairement plus faible. Cependant une trace RABBIT de qualité peut être acquise en 15 à 20 minutes et des mesures de phase par interférométrie en environ un quart d'heure. En effet, quelque soit le laser et dans nos conditions de génération, le flux de photons est comparable à chaque tir et le détecteur MBES n'a pas de *temps mort* entre deux acquisitions. Par conséquent, une statistique identique à celle d'une chaîne cadencée au kiloHertz est obtenue sur une chaîne laser à 20 Hz par une acquisition 50 fois plus longue. En revanche, dans le cas d'une acquisition impliquant une caméra, comme c'est le cas pour l'interférométrie à deux sources, le taux d'acquisition est limité par le nombre d'images par seconde que la caméra peut enregistrer et transférer vers l'ordinateur. La caméra Basler A102f permet d'acquérir 20 images de taille 900×400 pixels par seconde. Par conséquent, à 20 Hz la caméra et le programme d'acquisition peuvent suivre la cadence du laser et il est possible d'accumuler de grandes images prises dans des intervalles de temps très courts (environ 20 millisecondes). Cela permet d'optimiser la qualité de l'image obtenue avec un seul tir laser en jouant sur le retard entre le signal électrique de déclenchement du laser et celui d'ouverture de l'obturateur de la caméra, ainsi que sur le temps d'ouverture de l'obturateur (environ 20 ms par image). Pour obtenir une statistique de n coups laser, le programme d'acquisition développé sous Labview enregistre une seule image qui est la somme de n images successives. Cette procédure permet d'éliminer du bruit par rapport à un système cadencé au kiloHertz pour lequel aucun dispositif d'acquisition (caméra et informatique) ne permet pas de suivre la cadence. Il faut alors laisser ouvert l'obturateur de la caméra pendant un certain nombre de tirs laser (par exemple pendant 150 ms) pour accumuler des images, avant de les transférer vers l'ordinateur. Le bruit sur les images en est légèrement augmenté. Au final, on ne gagne pas tout à fait un facteur 50, mais en choisissant une durée d'acquisition identique, le nombre de coups par image est très significativement augmenté, donnant accès à une bien meilleure statistique.

Il serait ainsi favorable d'installer ce dispositif sur un laser kilohertz, ce qui n'a pas été possible jusqu'à maintenant pour des raisons liées au calendrier. Dans la pratique, le laser LUCA et ses 20 Hz se sont montrés suffisamment stables sur les durées requises pour combiner les deux types de mesure.

3.3 CHASSEUR : cartographie bidimensionnelle complète de l'émission attoseconde par un laçage unique

3.3.1 Principe du CHASSEUR

Pour un espace des configurations défini par N distributions angulaires non-isotropes et M énergies de photon, le CHASSEUR, dont le principe est illustré par la figure 3.1 (c), nécessite M mesures de phase par interférométrie à deux sources pour les N angles d'alignement différents (données acquises par un unique balayage) et une seule mesure par interférométrie quantique portant sur les M énergies de photon de l'espace des configurations (don-

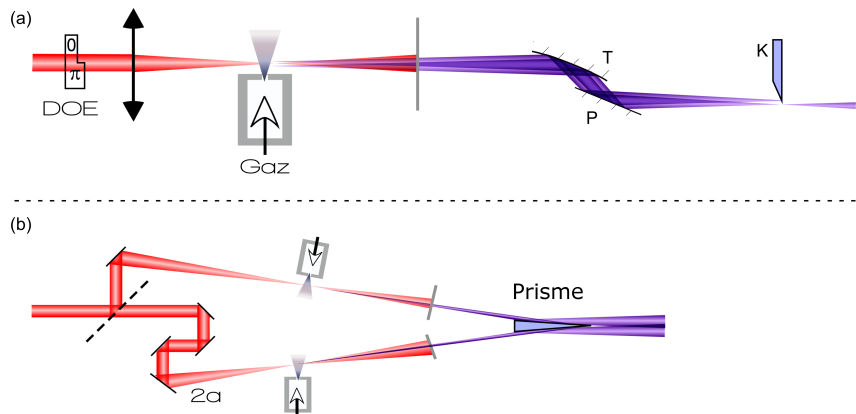


FIGURE 3.3: Deux dispositifs expérimentaux possibles pour l'interférométrie à deux sources permettant de séparer les rayonnements issus de chaque source. (a) Dispositif utilisant un DOE et une première refocalisation. Au foyer image, les deux sources sont à nouveau isolées l'une de l'autre et une lame de rasoir vient bloquer l'une des deux. (b) Dispositif inspiré de celui développé par Dobosz et al. [40] utilisant deux jets de gaz séparés. Les deux jets peuvent être utilisés pour la GHOE simultanément ou indépendamment l'un de l'autre.

nées acquises par un unique balayage). Cette dernière est effectuée pour une distribution angulaire de liaison, choisie comme étant la distribution isotrope par rapport à laquelle les mesures d'interférométrie à deux sources ont été effectuées¹. Sur l'illustration présentée en figure 3.1 (c), la mesure RABBIT concerne l'échantillon isotrope. Cette mesure est symbolisée par le segment bleu situé en dehors de l'espace $\{x > 0, y > 0\}$, suffisant pour décrire les molécules linéaires étudiées dans ce travail, à savoir l'azote et le dioxyde de carbone. Ce segment permet de relier entre elles les M mesures de phase par interférométrie optique et de relier entre eux n'importe quel couple de points de l'espace des configurations par un unique lacet.

Protocole expérimental

Les raisons du choix de la distribution isotrope comme échantillon de liaison sont simples : (i) la phase mesurée par interférométrie optique est déterminée par rapport à l'échantillon isotrope et (ii) une expérience à deux faisceaux est toujours plus simple et plus fiable qu'une expérience à trois faisceaux. En dehors de ces considérations, n'importe quelle autre distribution angulaire échantillonnée par interférométrie à deux sources peut servir d'échantillon de liaison. Après les mesures de phase par interférométrie à deux sources, une trace RABBIT pour l'émission dans l'échantillon isotrope est donc enregistrée. En pratique, le protocole est le suivant,

(i) le faisceau d'alignement est superposé avec une seule source. Pour chaque ordre harmonique, la phase en fonction de θ_{al} est alors déterminée par rapport à la phase de l'échantillon isotrope pour le même ordre harmonique, quantité notée $\phi_q(\theta_{al}) - \phi_q^{iso}$ où l'exposant iso désigne l'échantillon de référence isotrope.

(ii) Le faisceau de pompe est bloqué, le faisceau d'habillage débloqué et le temps de vol à électron mis en marche pour réaliser une trace RABBIT et caractériser la phase de l'émission harmonique générée dans l'échantillon iso-

1. Notons ici qu'il serait possible de choisir la distribution angulaire de liaison parmi les N distributions angulaires des molécules définissant l'espace des configurations, mais cela pose des problèmes expérimentaux supplémentaires. Il sera question de ces problèmes en section 3.4.1

trope, notée $\phi_q^{iso} - \phi_{q_{ref}}^{iso}$. L'indice q_{ref} désigne ici l'ordre harmonique à partir duquel la phase spectrale est reconstruite. $\phi_{q_{ref}}^{iso}$ est donc la phase de référence pour toutes les autres phases de l'espace des configurations. Le masque de phase est toujours présent dans le faisceau de génération afin de conserver des conditions de génération identiques et la trace RABBIT est effectuée sur les deux sources XUV en même temps.

RABBIT à deux sources

L'idée suivant laquelle cette expérience a été conçue voudrait que la trace RABBIT ne soit effectuée que sur l'émission issue de la source qui sonde l'alignement moléculaire. Pour y parvenir, il faudrait être capable de bloquer l'émission harmonique issue de la source de référence. De façon alternative, Zhou et al. [201] proposent de supprimer la GHOE dans la source de référence, en bloquant la partie du faisceau de génération correspondant à cette source, au niveau des lames de microscope qu'ils utilisent dans leur expérience. Cette solution ne peut pas être mise en œuvre dans le cas de l'utilisation d'un DOE : bloquer le faisceau de génération sur une moitié du masque de phase, en amont de la lentille, ne fonctionne pas, et en aval, le foyer IR est complètement différent de ce qu'il est lorsque tout le faisceau passe au travers du DOE. En effet, le foyer IR est alors centré sur l'axe optique, sa forme est différente, sa taille est plus grande, l'intensité pic est plus faible. . . Par conséquent, les conditions de génération ne sont pas comparables à celles de la GHOE dans chacune des deux sources lorsque tout le faisceau passe au travers du masque. Cela est dû au fait que les deux sources sont créées par interférence entre les deux parties du faisceau définies par le DOE binaire, et non pas par réfraction.

Par conséquent, les harmoniques issues des deux sources ne peuvent être séparées que sur une très courte distance au voisinage du foyer, lorsque les deux faisceaux harmoniques ne se recouvrent pas, ce qui en pratique est très délicat. Toutefois, en imageant une première fois le foyer harmonique, il serait possible de bloquer une des deux sources à l'aide d'une lame de rasoir (voir figure 3.3 (a)), puis avec un second dispositif refocalisant, caractériser le rayonnement restant par RABBIT. Il serait également possible d'utiliser le dispositif à deux jets décrit dans [40] (voir figure 3.3 (b)). Dans les deux cas, les dispositifs expérimentaux sont compliqués et difficiles à aligner. Pour contourner cette difficulté, une troisième voie a été retenue en caractérisant par RABBIT la phase de l'émission issue des deux sources simultanément. Un seul faisceau d'habillage est utilisé pour les deux foyers harmoniques. Le faisceau IR d'habillage est diaphragmé de telle sorte que son foyer soit beaucoup plus volumineux que ceux de l'XUV et qu'il les recouvre tous les deux.

Nous supposons que les deux sources sont identiques en l'absence du faisceau de pompe et les traces RABBIT, effectuées sur les deux foyers harmoniques en même temps, donnent une mesure moyennée sur les deux sources. Cependant, comme dans le cas d'un train d'impulsions attosecondes, la dérive de fréquence mesurée est déjà une moyenne sur l'ensemble des wagons du train, si les deux sources sont légèrement différentes, la mesure n'en sera qu'un peu plus moyennée. Par ailleurs, le dispositif étant assez inhabituel et les deux sources étant déphasées de π , se pose la question de savoir si la mesure RABBIT est toujours possible. Toute l'information contenue dans une trace RABBIT est acquise lors de l'ionisation à deux couleurs du gaz de détection. Chaque source réalise cette photoionisation dans deux zones de l'espace distinctes, avec des champs en opposition de phase. Si nous disposions d'un spectromètre imageur permettant d'isoler la gamme d'énergie correspondant à un pic satellite, des interférences spatiales entre les électrons issus des deux

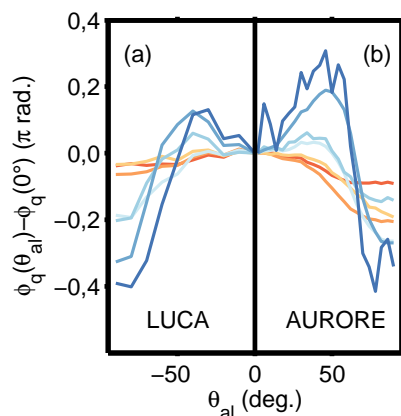


FIGURE 3.4. Comparaison des variations de phase mesurées par interférométrie à deux sources avec le dispositif à DOE sur les lasers LUCA (a) et AURORE (b) pour H_{15} (rouge) à H_{27} (bleu) générées dans l'azote à un éclairement pic de $1,1 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$. Les résultats obtenus sur LUCA résultent d'une moyenne sur 16 cycles de rotation des molécules entre 0° et 90° tandis que deux cycles seulement ont été utilisés pour les mesures réalisées sur AURORE. Les dispositifs expérimentaux sont aussi légèrement différents (voir les figures 3.2 et 2.16). Notamment, un jet Attotech a été utilisé avec le laser LUCA et une vanne Even-Lavie avec le laser AURORE. Résultats expérimentaux obtenus avec le laser AURORE en collaboration avec Y. Mairesse, V. Blanchet et A. Ferré.

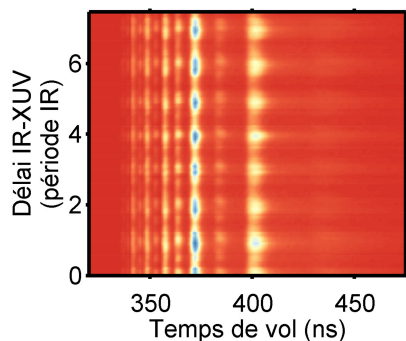


FIGURE 3.5. Trace RABBIT obtenue en générant des harmoniques dans l'argon avec un DOE et en utilisant l'argon comme gaz de détection. Les oscillations à la pulsation laser ω et à 2ω en fonction du retard entre les harmoniques et le faisceau d'habillage sont clairement visibles pour tous les pics harmoniques et satellites enregistrés.

sources seraient observées². Il serait alors possible d'accéder à la phase relative entre les pics satellites issus des deux foyers harmoniques, c'est-à-dire à la différence de vitesse de groupe entre les deux sources. Cependant, le dispositif utilisé, un spectromètre à temps de vol à bouteille magnétique, intègre spatialement ces franges. Ce dispositif est donc insensible à la phase relative entre les deux sources et la mesure RABBIT simultanée est possible.

3.3.2 Résultats expérimentaux

Dans ce paragraphe, nous présenterons successivement les résultats des mesures de phase par interférométrie à deux sources, puis les résultats de la mesure RABBIT sur l'échantillon isotrope et enfin la combinaison des résultats.

Mesures de phase résolues en angle

La figure 3.4 (a) présente l'évolution de la phase des trajectoires courtes en fonction de l'angle d'alignement θ_{al} pour H_{15} à H_{27} générées dans l'azote à un éclairement pic de $1,1 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ (estimation fondée sur la position de la coupure). Le dispositif expérimental est celui présenté en figure 3.2. La technique d'analyse est celle décrite en section 2.6.1 pour l'analyse simple des trajectoires courtes par transformée de Fourier. La seule mesure de la dépendance angulaire de la phase de l'émission harmonique dans l'azote par interférométrie à deux sources publiée à ce jour, est celle présentée dans la référence [107] dont les conclusions sont que la phase ne dépend pas de l'angle d'alignement. Le désaccord entre ce que nous avons observé et ce qui est rapporté dans [107] est donc important et pour confirmer nos mesures, nous avons effectué, en collaboration avec Y. Mairesse, V. Blanchet et A. Ferré, des mesures de phase avec le laser AURORE qui sont présentées au chapitre 2. La figure 3.4 permet de comparer les résultats obtenus avec le laser LUCA (encart (a)) et ceux obtenus pour les trajectoires courtes avec le laser AURORE (encart (b)) pour le même éclairement pic estimé à $1,1 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ d'après la position de la coupure dans le spectre harmonique. En dépit de différences notables dans les dispositifs expérimentaux respectifs (notamment la géométrie de focalisation, le jet et le dispositif d'imagerie), les résultats obtenus avec les deux systèmes lasers sont compatibles. La présence d'un maximum de phase autour de 40° pour H_{21} à H_{27} et une phase qui varie très peu entre 0 et 90° pour H_{15} sont des propriétés partagées par les deux mesures expérimentales. Cette dernière propriété soutient l'hypothèse faite par Haessler et al. [59] pour relier entre elles les phases mesurées par RABBIT pour différents angles d'alignement, même si la phase mesurée pour H_{15} et H_{17} n'est pas complètement plane.³ La précision des résultats obtenus avec le laser AURORE est meilleure en raison d'une meilleure statistique, d'un jet de gaz plus froid, d'une discrétisation de l'intervalle de mesure plus fine et d'un système d'imagerie plus direct. En particulier, l'aspect plus piqué de la phase mesurée pour H_{27} est certainement autant imputable à la température du gaz qu'à la meilleure statistique accessible avec le laser AURORE.

Mesures de phase résolues en énergie

En ce qui concerne maintenant la caractérisation de la phase en fonction de l'énergie de photon, elle est déterminée par une trace RABBIT en utili-

2. Ces franges sont observables si tant est que la longueur de cohérence des paquets d'onde électroniques soit suffisante.

3. Les conditions expérimentales décrites dans [59] sont comparables à celles utilisées pour obtenir les résultats décrits dans cette section.

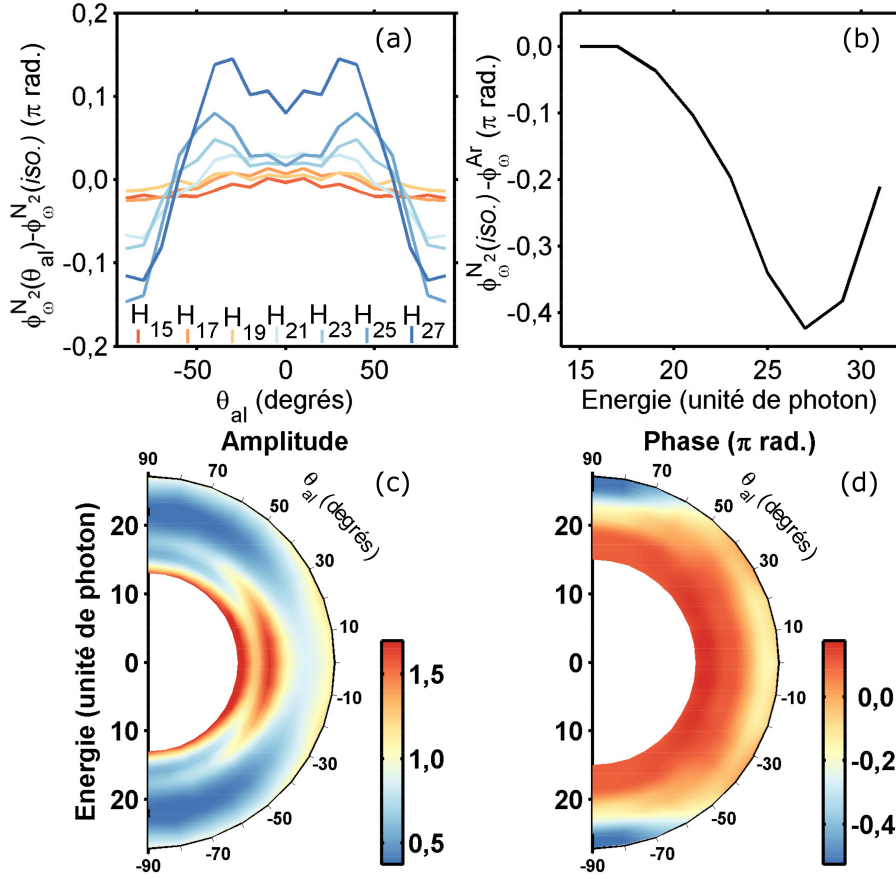


FIGURE 3.6: (a) Différence de phase entre l'émission de l'azote aligné à un angle θ_{al} compris entre 0 et 90° et celle de l'azote isotrope mesurée par interférométrie à deux sources pour H_{15} (rouge) à H_{27} (bleu). (b) Différence de phase entre l'azote isotrope et l'argon en fonction de l'énergie de photon mesurée par RABBIT. La phase de H_{15} est fixée à 0 pour les deux gaz. Le temps d'émission du pic satellite 16 est fixé à 0 pour les deux gaz. (c) Carte de l'intensité harmonique normalisée à l'argon en fonction de l'énergie de photon et de l'angle d'alignement. (d) Carte de la phase harmonique normalisée à l'argon déterminée par la combinaison des résultats présentés en (a) et (b).

sant le néon comme gaz de détection. La figure 3.5 montre une trace RABBIT typique pour des harmoniques générées avec un DOE et un seul faisceau d'habillage. Les oscillations à la pulsation laser ω et à 2ω sont visibles et il est expérimentalement possible d'extraire la dérive de fréquence harmonique de cette trace. Les oscillations à ω sont présentes en raison de la modulation de la GHOE par le faisceau d'habillage dans la géométrie colinéaire [38]. La phase moyenne des deux sources est obtenue en intégrant deux fois la dérive de fréquence par rapport à l'énergie. La mesure donne donc une composante linéaire arbitraire. D'autre part la phase présente une composante quadratique dominée par la phase accumulée lors de l'excursion de l'électron dans le continuum qui masque les variations fines de la phase en fonction de θ_{al} . Comme c'est une propriété essentiellement de l'interaction entre l'électron dans le continuum et le champ laser, elle ne dépend que peu de l'espèce atomique ou moléculaire de génération, pourvu que les potentiels d'ionisation soient voisins. C'est le cas d'une molécule comme l'azote et de son partenaire atomique, l'argon. Nous décomposons donc la phase de l'azote sous la forme

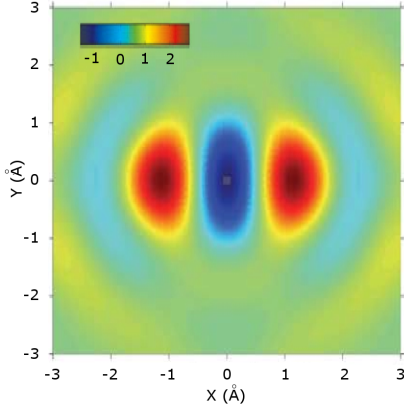


FIGURE 3.8. Orbitale HOMO de l'azote telle qu'obtenue par Itatani et al. [71] à partir de mesures du rendement harmonique en fonction de θ_{al} et en imposant arbitrairement un saut de phase de π à la position du minimum d'amplitude.

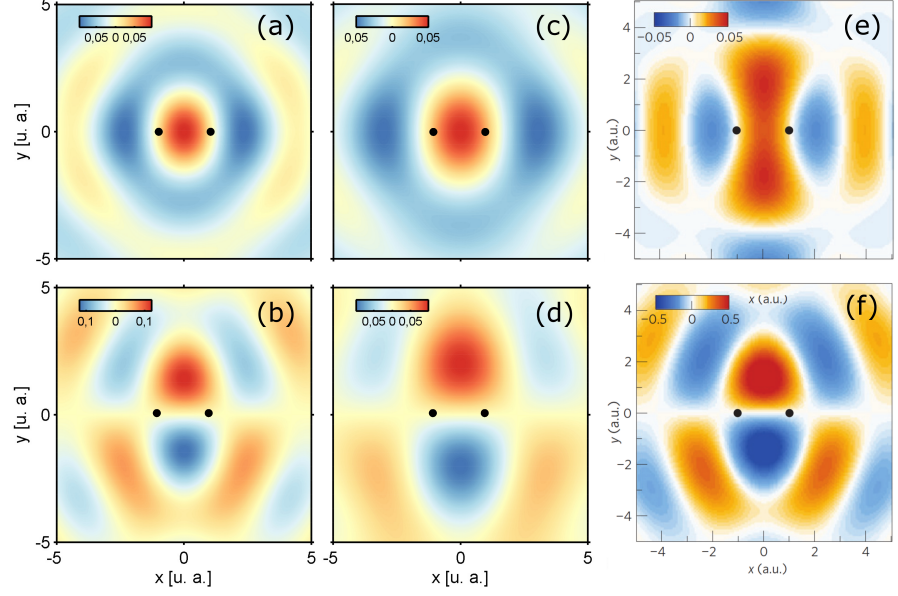


FIGURE 3.7: (a) Reconstruction tomographique de l'orbitale HOMO de l'azote en forme longueur à partir de la partie imaginaire du dipôle moléculaire expérimental normalisé par l'argon présenté en figure 3.6 (c) et (d). Le potentiel d'ionisation est négligé. (c) Reconstruction tomographique de l'orbitale HOMO de l'azote en forme longueur lorsque l'Ip n'est pas négligé. (b) Reconstruction tomographique de l'orbitale HOMO-1 de l'azote en forme vitesse à partir de la partie réelle du dipôle moléculaire expérimental normalisé par l'argon présenté en figure 3.6 (c) et (d). Le potentiel d'ionisation est négligé. (d) Reconstruction tomographique de l'orbitale HOMO-1 de l'azote en forme vitesse lorsque l'Ip n'est pas négligé. (e) Orbitale HOMO reconstruite en négligeant le potentiel d'ionisation telle que publiée par Haessler et al. [59]. (f) Orbitale HOMO-1 reconstruite en négligeant le potentiel d'ionisation telle que présentée dans [59].

$\phi_{\omega}^{N_2}(\theta_{al}) = a(\theta_{al}) + b(\theta_{al})\omega + c(\theta_{al})\omega^2 + \delta\phi_{\omega}^{N_2}(\theta_{al})$. Pas plus pour l'argon que pour l'azote, l'origine des oscillations RABBIT n'a pu être déterminée. Nous posons donc arbitrairement pour toutes les mesures RABBIT suivantes : $a=0$ et $b=0$, aussi bien pour l'azote que pour son atome partenaire, l'argon. Pour éliminer la partie de c due à l'excursion dans le continuum, nous faisons une mesure complémentaire dans l'argon. En effet, la phase du dipôle de recombinaison de l'argon est plate dans la gamme spectrale explorée. En particulier, aucune composante quadratique ne vient s'ajouter à celle due au temps d'excursion dans le continuum de l'électron. Par conséquent, une mesure de la phase de l'émission dans l'argon, notée $\phi_{\omega}^{Ar} = c'\omega^2$, permet de déterminer la partie quadratique (coefficient c') de la phase de l'émission dans l'azote due au temps d'excursion dans le continuum. La phase mesurée est ensuite soustraite aux mesures de phase dans l'azote, quelle que soit la distribution angulaire des molécules, donnant $\delta\phi_{\omega}^{N_2}(\theta_{al}) + (c(\theta_{al}) - c')\omega^2$. Cette soustraction a pour effet de révéler les détails fins de la phase harmonique spécifiques de la molécule et de son orientation. Nous avons donc mesuré des dérivées premières de $\phi_{\omega}^{N_2}(iso)$ et ϕ_{ω}^{Ar} par rapport à l'énergie de photon à une constante près. La différence entre la phase mesurée par technique RABBIT dans l'azote isotrope et celle mesurée dans l'argon est représentée en figure 3.6 (b).

Combinaison des mesures de phase

La phase mesurée par RABBIT présentée en figure 3.6 (b) est additionnée à celle mesurée par interférométrie à deux sources pour obtenir la carte de phase présentée dans l'encart (d). La carte d'amplitude présentée en figure 3.6 (c) est calibrée par l'argon. Par conséquent, les encarts (c) et (d) constituent une caractérisation expérimentale complète du dipôle de recombinaison harmonique de l'azote à une droite près.

La résonance de forme autour de H_{21} est clairement visible dans l'amplitude autour de 0° avec une forte augmentation du rendement harmonique dans cette zone. La phase montre également des similitudes avec celle du dipôle théorique de l'orbitale HOMO calculé avec des ondes de diffusion et présenté au chapitre 2. Cependant les variations autour de 0° sont plus faibles et la phase autour de 90° est qualitativement différente pour les ordres faibles. Ces différences ne sont pas expliquées ici, mais elles pourraient être dues à l'influence de l'orbitale HOMO-1, à l'effet du champ IR sur la recombinaison, ou encore à des effets de dynamiques vibrationnelles. Cependant, il est intéressant de noter que ces études en partie motivées pour tester les hypothèses faites dans le cadre de l'imagerie d'orbitales moléculaires par tomographie, les confirment et la reconstruction est toujours possible avec les données expérimentales obtenues par la méthode CHASSEUR.

Les reconstructions des orbitales HOMO et HOMO-1 sont présentées en figure 3.7 (a-d). L'orbitale HOMO reconstruite ici ressemble plus à celle publiée par Itatani et al. [71] (voir figure 3.8), qu'à celle de Haessler et al. [59] (voir figure 3.7 (e)) par la présence de cet anneau de densité de charge négative autour de la densité de charge positive centrale⁴. Cet anneau qui n'est pas dans l'orbitale Hartree-Fock, n'est pas présent non plus sur l'orbitale reconstruite par Haessler et al. [59]. Cette dernière est conforme à l'orbitale Hartree-Fock filtrée sur la gamme spectrale expérimentale [59] qui surestime l'extension spatiale du lob central dans le plan orthogonal à l'axe internucléaire. Quant à l'orbitale HOMO-1 présentée en figure 3.7, elle est tout à fait similaire à celle présentée dans [59] (voir figure 3.7 (f)).

3.4 MAMMOTH : cartographie redondante de l'émission attoseconde

Un des objectifs ayant motivé le développement du dispositif expérimental utilisé pour la technique CHASSEUR est la comparaison des résultats expérimentaux obtenus par les méthodes RABBIT et d'interférométrie à deux sources. Afin de tester la compatibilité des résultats obtenus avec les deux techniques, il est possible d'effectuer une double cartographie de la phase en conservant le même dispositif expérimental que celui présenté en figure 3.2. C'est pour répondre à cet objectif que la méthode MAMMOTH a été développée. Son fonctionnement schématisé est présenté en figure 3.1 (d). Pour un espace des configurations défini par M énergies de photon et N distributions angulaires, la méthode MAMMOTH s'appuie sur N mesures RABBIT (acquises en N balayages) et M mesures de phase par interférométrie optique (acquises par un balayage unique).

4. Notons que les différences entre les orbitales reconstruites par Haessler et al. [59] et par Itatani et al. [71] sont en partie dues à la différence de gamme spectrale utilisée pour la reconstruction : H_{17} à H_{43} dans le premier cas, contre H_{17} à H_{31} dans le second cas.

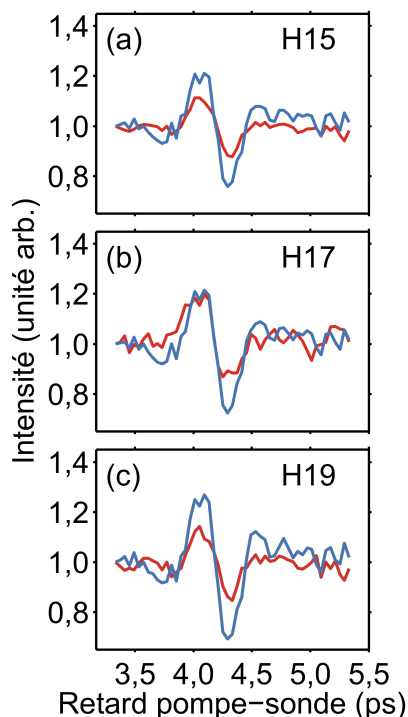


FIGURE 3.9. Traces d'alignement dans l'azote lorsque les deux sources sont alignées (courbes bleues) et lorsqu'une seule source est alignée (courbes rouges) pour H_{15} à H_{21} . Les courbes sont normalisées en dehors de la structure d'alignement. Dans chaque cas, la quantité représentée en fonction du retard entre les faisceaux de pompe et de sonde est la somme sur tout le profil de franges. Le contraste de la trace d'alignement est toujours moins fort lorsqu'une seule source est alignée que lorsque les deux sont alignées.

3.4.1 Principe du MAMMOTH

Une des difficultés pratiques de cette expérience, déjà évoquée en section 3.3, réside dans le fait que, avec le schéma expérimental utilisé, il n'est pas possible d'isoler l'émission harmonique de la source qui sonde les dynamiques moléculaires de celle issue de la source de référence. Par conséquent les mesures de phase par interférométrie quantique sont moyennées sur les deux sources. Il serait cependant possible de réaliser les traces RABBIT sans réoptimiser les paramètres du faisceau de pompe, en suivant le protocole expérimental suivant :

- mesure par interférométrie à deux sources,
- sans modifier les caractéristiques du faisceau de pompe, N mesures RABBIT sont effectuées pour les différentes distributions angulaires de l'espace des configurations et encore une autre en l'absence du faisceau de pompe,
- la phase mesurée par RABBIT en l'absence du faisceau de pompe est utilisée pour corriger les mesures de phase pour les N distributions angulaires et retrouver la phase de l'émission harmonique issue de la sources alignée.

Outre la nécessité de réaliser une mesure de phase par RABBIT supplémentaire et de supposer que la phase moyenne est la moyenne des phases, c'est-à-dire que les amplitudes des champs harmoniques sont voisines, la statistique sur la mesure de la phase pour les N distributions angulaires est deux fois plus faible par rapport au cas où les deux sources sont alignées. C'est pourquoi ce protocole n'a pas été retenu.

Protocole expérimental

Le protocole expérimental associé à la méthode MAMMOTH est le suivant :

- la position du faisceau de pompe est optimisée pour ne recouvrir qu'une seule des deux sources au foyer de la lentille de génération. Un balayage angulaire de la phase est effectué pour acquérir les M mesures de phase par interférométrie optique d'un seul coup.
- la position, la taille et l'énergie du faisceau de pompe sont ensuite ré-optimisées pour aligner les deux sources simultanément. Puis pour chaque angle d'alignement testé par interférométrie à deux sources, une trace RABBIT est effectuée.

Il en résulte qu'en chaque point de l'espace des configurations, la dérivée de la phase a été mesurée suivant deux directions : l'une radiale (l'énergie de photon) et l'autre angulaire (l'angle d'alignement des molécules). Cette image rappelle la technique de reconstruction de front d'onde dite de Shack-Hartmann [153] : un réseau de lentilles, placé sur le trajet du faisceau à analyser, donne une mesure du gradient du front d'onde dans un espace à deux dimensions. Un algorithme de reconstruction permet alors de remonter au front d'onde selon des méthodes d'intégration ou d'expansion sur une base de fonctions orthogonales (par exemple des polynômes de Legendre) [84]. Dans cette partie, une double cartographie de la phase de la GHOE dans l'azote est présentée, ainsi qu'une technique numérique de combinaison des deux cartes obtenues expérimentalement, inspiré de tels algorithmes de senseurs de front d'onde.

Comparaison des degrés d'alignement moléculaire

Une difficulté expérimentale subsiste avec le protocole retenu : il faut s'assurer que les molécules sont alignées de la même façon lorsqu'une seule

source est alignée et lorsque les deux sources sont alignées. Pour cela, les figures d'interférence sont enregistrées et comparées en fonction du retard entre les impulsions de pompe et de sonde, dans les deux situations (une source alignée et les deux sources alignées). Si l'alignement moléculaire est identique dans les deux sources, le contraste d'amplitude doit être meilleur dans le cas où les deux sources sont alignées que dans le cas où une seule source est alignée. En revanche, le contraste de phase doit cette fois être nul⁵. C'est effectivement ce qu'on observe expérimentalement. La figure 3.10 illustre cette différence de contraste de phase pour H_{17} suivant qu'une ou deux sources sont alignées. Il faut cependant noter que la statistique sur ces mesures est faible, car un seul balayage du retard pompe-sonde a été effectué.

La figure 3.9 présente les traces d'alignement autour de la demi-période de rotation de l'azote lorsque les deux sources sont alignées simultanément (courbes bleues) et lorsqu'une seule des deux sources est alignée (courbe rouge). Lorsqu'une seule source est alignée, la source de référence constitue une contribution à l'intensité harmonique en champ lointain indépendante du retard entre les impulsions de pompe et de sonde, ce qui diminue le contraste de la trace d'alignement. La comparaison des contrastes des deux traces d'alignement n'est pas directe. Pour illustrer cette difficulté, définissons les ratio R_M et R_m lorsque les deux sources sont alignées (trace bleue) :

$$R_M(\omega) = \frac{S_{1,\parallel}(\omega) + S_{2,\parallel}(\omega)}{S_{1,iso}(\omega) + S_{2,iso}(\omega)} \simeq \frac{S_{1,\parallel}(\omega)}{S_{2,iso}(\omega)} \quad (3.1)$$

$$R_m(\omega) = \frac{S_{1,\perp}(\omega) + S_{2,\perp}(\omega)}{S_{1,iso}(\omega) + S_{2,iso}(\omega)} \simeq \frac{S_{1,\perp}(\omega)}{S_{2,iso}(\omega)} \quad (3.2)$$

ω est l'énergie de photon et $S_{i,dist.}(\omega)$ est l'intensité harmonique à l'énergie ω , émise par la source i constituée de molécules réparties suivant la distribution angulaire $dist.$ qui peut être soit isotrope (iso), parallèle à la polarisation du laser de génération (\parallel) ou perpendiculaire à celle-ci (\perp). En pratique, pour toutes les harmoniques étudiées ici, la distribution angulaire \parallel est celle qui donne le maximum d'intensité harmonique et la distribution angulaire \perp celle qui donne le minimum. Les membres de droite des équations 3.1 et 3.2 sont obtenus en faisant l'hypothèse que les deux sources sont identiques, tout comme le degré d'alignement des molécules dans chacune d'elle. En prenant la transformée de Fourier du profil de franges, on peut isoler la somme incohérente de l'intensité dans les deux sources en filtrant la composante de fréquence nulle, ce qui revient à effectuer une moyenne spatiale des interférences. On accède ainsi aux différentes sommes impliquées dans les équations 3.1 et 3.2. Il est alors possible de définir le contraste $C(\Omega)$ de la trace d'alignement lorsqu'une seule des deux sources est alignée en fonction des grandeurs R_M et R_m mesurées pour la trace d'alignement lorsque les deux sources sont alignées :

$$C(\omega) = \frac{S_{1,\parallel}(\omega) + S_{2,iso}(\omega)}{S_{1,\perp}(\omega) + S_{2,iso}(\omega)} \simeq \frac{R_M(\omega) + 1}{R_m(\omega) + 1} \quad (3.3)$$

Sur la figure 3.11, le contraste $C(\omega)$ de la trace d'alignement obtenue lorsqu'une seule source est alignée (en rouge) est comparé avec le contraste obtenu en injectant dans l'équation 3.3 les données expérimentales mesurées pour la trace d'alignement lorsque les deux sources sont alignées simultanément. L'accord entre les deux valeurs de contraste est bon pour H_{13} , H_{15} et

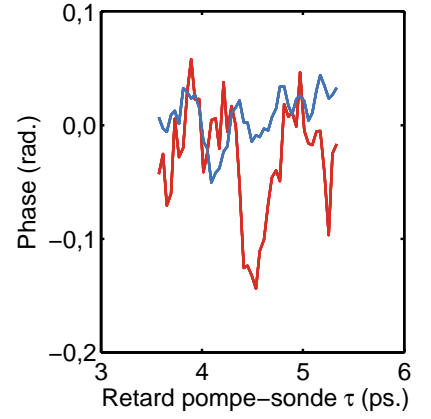


FIGURE 3.10. Evolution de la phase de H_{17} avec le retard pompe-sonde dans le cas où les deux sources sont alignées (courbe bleue) et lorsqu'une seule source est alignée (courbe rouge).

5. Il faut noter que les deux sources sondent la dynamique rotationnelle avec un décalage de 1,3 fs, ce qui n'a a priori aucune influence sur la dynamique sondée, puisque les échelles de temps en jeu les plus rapides sont de l'ordre de plusieurs dizaines de femtosecondes et la phase de l'émission est la même dans les deux sources.

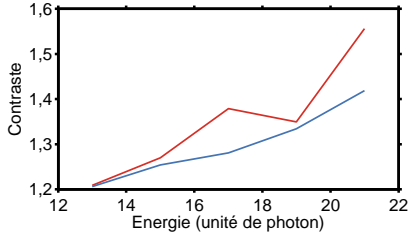


FIGURE 3.11. En rouge : contraste d'alignement $C(\omega)$ calculé comme le quotient maximum sur minimum de signal en fonction du retard entre les impulsions de sonde et de pompe, dans le cas où une seule source sur les deux est alignée. En bleu : estimation du contraste d'alignement attendu à partir de la formule 3.3. Les données prises en compte sont celles présentées en figure 3.9

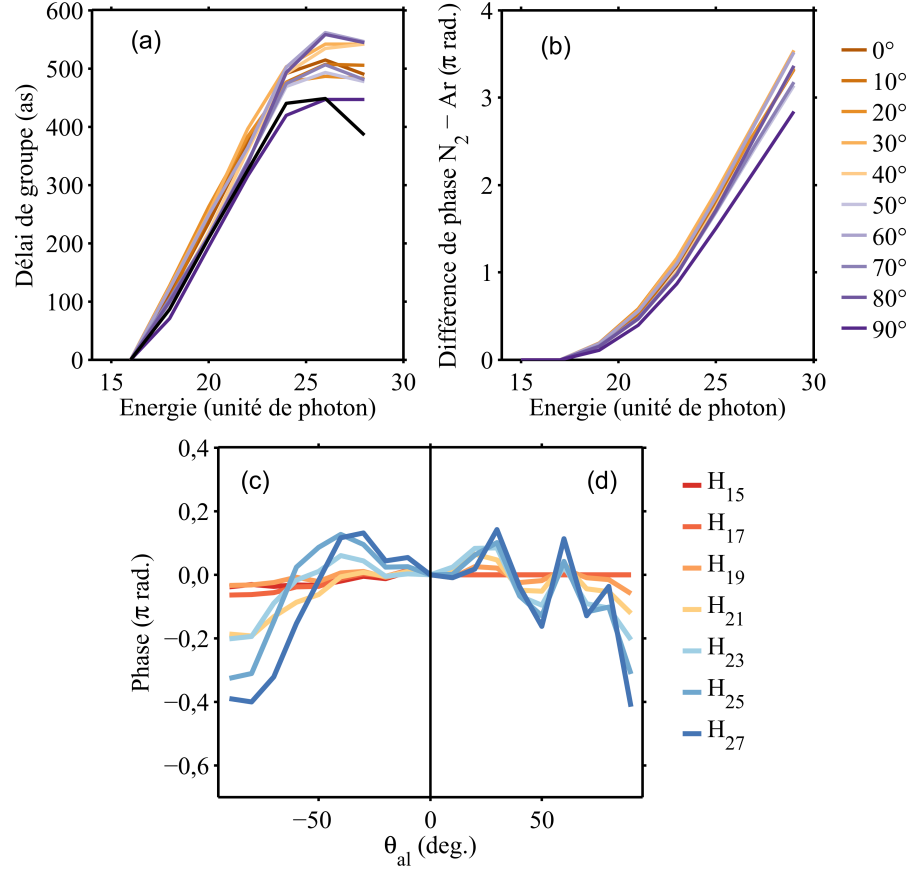


FIGURE 3.12: (a) Courbes de délai de groupe pour l'argon (noir) et l'azote pour différents angles d'alignement compris entre 0 (marron) et 90° (violet) par pas de 10°. (b) Phases spectrales reconstruites à partir des mesures de dispersion de la vitesse de groupe présentées dans l'encart (a), une fois soustraite la phase mesurée dans l'argon. (c) Phase mesurée par interférométrie à deux sources. Données identiques à celles présentées en figure 3.4 (a). (d) Différence de phase entre la phase spectrale de l'azote pour les différents angles d'alignement et celle de l'argon. Il s'agit donc de la phase du dipôle de recombinaison à une droite près qui dépend de l'angle d'alignement.

H_{19} , ce qui nous encourage à penser que le degré d'alignement atteint dans les deux situations est similaire. Pour H_{17} et H_{21} , même si le désaccord est plus important, la tendance est conservée.

3.4.2 Résultats expérimentaux non combinés

Les résultats des mesures RABBIT sont présentées en figure 3.12 (a) - (b). Les écarts entre les mesures effectuées pour différents angles d'alignement sont difficiles à visualiser sur les courbes de délais de groupe (encart (a)), car c'est la phase quadratique $c\omega^2$ propre à la GHOE qui domine cette grandeur. Il en est de même pour la phase spectrale non représentée ici. En revanche, lorsque la phase spectrale de l'argon est soustraite à celle de l'azote, il apparaît clairement que la phase de l'émission harmonique dépend fortement de l'angle d'alignement. Pour tracer ces phases, la phase est fixée à 0 pour H_{15} pour l'argon et pour l'azote quelque soit l'angle d'alignement. Rappelons que les délais de groupe sont fixés à 0 pour le pic satellite 16 pour l'argon et pour l'azote : $a(\theta_{al})=a'=0$ et $b(\theta_{al})=b'=0$. Ces mesures de phase sont en accord

qualitatifs avec celles présentées dans [59]. Enfin, la dépendance angulaire de la phase reconstruite à partir des mesures RABBIT et dans l'hypothèse où la phase de H_{15} ne varie pas avec θ_{al} est représentée en encart (d) pour être comparée avec la phase mesurée par interférométrie à deux sources. Les tendances générales sont les mêmes et l'accord entre les deux expériences est assez remarquable. Si la phase reconstruite par RABBIT semble plus bruitée que celle obtenue optiquement, l'incertitude associée est intrinsèquement plus grande que celle associée aux mesures par interférométrie à deux sources car elle résulte de la somme quadratique des incertitudes sur chaque délai de groupe utilisées pour reconstruire la phase. Cette augmentation du bruit est donc attendue. Par ailleurs, dans le cas des mesures RABBIT, les deux composantes parallèles et perpendiculaires du champ harmonique sont analysées simultanément, ce qui peut apporter des modifications par rapport à la phase mesurée optiquement qui est projetée sur l'axe parallèle à la polarisation du laser de génération. En particulier autour de $\theta_{al} = 60^\circ$ les harmoniques générées dans cette gamme spectrale et pour ces conditions expérimentales présentent une ellipticité assez élevée, approchant 0,4 [119, 202]. Il faut toutefois noter que l'influence de l'ellipticité sur la mesure de phase reste limitée dans le cas étudié expérimentalement : la composante des champs harmoniques orthogonale à la direction de polarisation du laser, qui coïncide avec l'axe majeur du polariseur constitué par les deux miroirs toriques et plans, est considérablement atténuée.

3.4.3 Algorithme de combinaison des mesures de phase

Principe

Les résultats présentés en figure 3.12 (a,b et d) ne tiennent pas compte des phases mesurées par interférométrie à deux sources. De façon symétrique à la technique CHASSEUR, il est possible d'utiliser la dépendance angulaire de la phase de deux harmoniques, par exemple H_{15} et H_{17} , pour combiner les résultats obtenus par mesure RABBIT et ne conserver qu'une seule constante arbitraire dans la carte bidimensionnelle. Cependant dans ce cas, les mesures effectuées pour les autres harmoniques ne sont pas utilisées. Un moyen d'inclure toutes les mesures de phase effectuées est de s'inspirer de la technique de reconstruction du front d'onde dite de Shack-Hartmann [153] en remarquant que les deux techniques combinées donnent accès aux dérivées premières et secondes locales de la phase suivant deux directions. Ces dérivées s'écrivent :

$$s_1(q_i, \theta_j) = v_g(q_{i+1}, \theta_j) - v_g(q_i, \theta_j) = \frac{\phi(q_{i+2}, \theta_j) - 2\phi(q_{i+1}, \theta_j) + \phi(q_i, \theta_j)}{2\omega_0} \quad (3.4)$$

$$s_2(q_i, \theta_j) = \phi(q_i, \theta_{j+1}) - \phi(q_i, \theta_j) \quad (3.5)$$

où θ_j désigne la $j^{\text{ème}}$ valeur de θ_{al} parmi les N distributions angulaires de l'espace des configurations, q_i désigne le $i^{\text{ème}}$ ordre harmonique défini parmi les M énergies de photon de l'espace des configurations, $\phi(q_i, \theta_j)$ est la phase de l'émission harmonique à q_i unité de photon et pour l'angle d'alignement θ_j par rapport à une référence absolue, par exemple $\phi(q_1, \theta_{iso.})$, $\tau_g(q_i, \theta_j) = \frac{\phi(q_{i+1}, \theta_j) - \phi(q_i, \theta_j)}{2\omega_0}$ désigne le délai de groupe mesurée par la technique RABBIT entre les ordres harmoniques q_i et q_{i+1} et pour l'angle d'alignement θ_j , ω_0 est la pulsation laser IR. Il y a donc $(M-2) \times N$ valeurs de $s_1(q_i, \theta_j)$ accessibles et $M \times (N-1)$ pour $s_2(q_i, \theta_j)$. Le choix de différencier deux fois la phase mesurée par RABBIT par rapport à l'énergie repose sur le manque de reproductibilité de la valeur absolue des délais de groupe mesurées dans nos conditions expérimentales. Quant à la phase mesurée par interférométrie optique, le choix

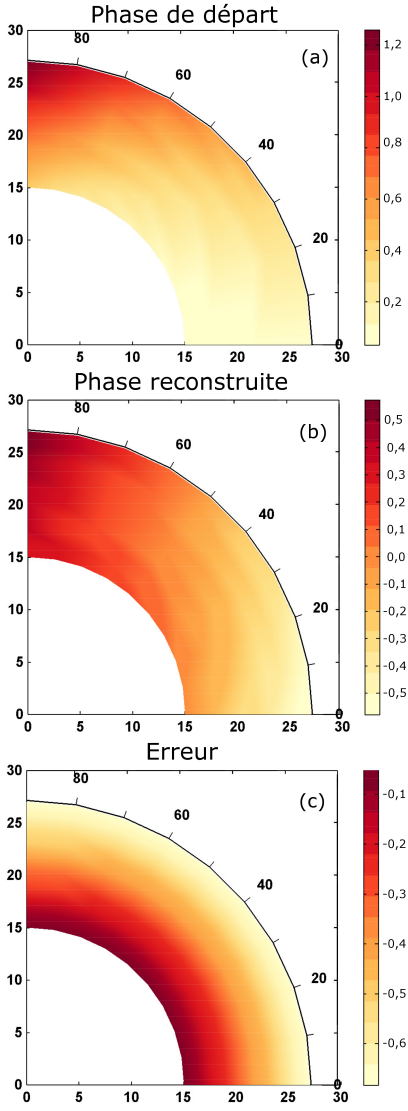


FIGURE 3.13. Test de l'algorithme utilisé pour combiner les mesures de phase par interférométrie à deux sources et RABBIT. (a) Phase utilisée pour construire les grandeurs simulant les données expérimentales. (b) Phase retrouvée par l'algorithme. (c) Erreur sur la phase reconstruite par rapport à la phase initiale.

est fait de la différencier une fois par rapport à θ_{al} . En effet, même si c'est la phase qui est mesurée directement et non sa dérivée, la référence change pour chaque ordre harmonique. Prendre la dérivée permet de s'affranchir de cette référence. Les équations 3.4 et 3.5 sont linéaires en $\phi(q_i, \theta_j)$. Il est donc possible d'établir une relation matricielle entre les phases absolues recherchées $\phi(q_i, \theta_j)$ et les grandeurs mesurées, regroupées dans le vecteur S de composantes $s_1(q_i, \theta_j)$, $s_2(q_i, \theta_j)$. Cette relation s'écrit $S=P\Phi$:

$$\begin{pmatrix} s_1(q_1, \theta_1) \\ s_2(q_1, \theta_1) \\ s_1(q_2, \theta_1) \\ \vdots \\ s_1(q_{M-2}, \theta_1) \\ s_2(q_{M-2}, \theta_1) \\ s_2(q_{M-1}, \theta_1) \\ s_2(q_M, \theta_1) \\ s_1(q_1, \theta_2) \\ s_2(q_1, \theta_2) \\ \vdots \\ s_2(q_M, \theta_{N-1}) \\ s_1(q_1, \theta_N) \\ \vdots \\ s_1(q_{M-2}, \theta_N) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2\omega_0} & -\frac{1}{\omega_0} & \frac{1}{2\omega_0} & \cdot & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ -1 & 0 & 0 & \cdot & 0 & 1 & \cdot & 0 \\ 0 & \frac{1}{2\omega_0} & -\frac{1}{\omega_0} & \cdot & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & \frac{1}{2\omega_0} & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & -1 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 & \frac{1}{2\omega_0} & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 & -1 & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 & \cdot & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 & \cdot & \frac{1}{2\omega_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi(q_1, \theta_1) \\ \phi(q_2, \theta_1) \\ \phi(q_3, \theta_1) \\ \vdots \\ \phi(q_M, \theta_1) \\ \phi(q_1, \theta_2) \\ \vdots \\ \phi(q_M, \theta_N) \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

Le système est sur-déterminé et la matrice P n'est pas carrée. Si l'espace des configurations est défini par N distributions angulaires et M énergies de photon, la dimension du vecteur Φ est $[M \times N, 1]$. Comme il y a alors $(M-2) \times N$ mesures de phase par interférométrie quantique et $M \times (N-1)$ mesures de phase par interférométrie à deux sources, S est un vecteur de dimensions $[1, (2N-1) \times (M-1) - 1]$ et P une matrice de dimensions $[M \times N, (2N-1) \times (M-1) - 1]$. A défaut de pouvoir inverser directement P pour retrouver Φ , le système est résolu au sens des moindres carrés, c'est-à-dire en minimisant la distance selon la norme L^2 entre le vecteur S mesuré et le produit $P\Phi$ retourné par l'algorithme. Cette distance constitue l'erreur sur la détermination de la phase recherchée. Il est possible de démontrer que ce vecteur de phase minimisant l'erreur est solution de l'équation

$$P^\dagger P \Phi = P^\dagger S \quad (3.7)$$

Cette équation est utilisée pour déterminer le vecteur Φ associé aux mesures de phase expérimentales. Le code a été écrit par Romain Généaux au cours de son stage de M2. Pour résoudre l'équation 3.7, nous utilisons la méthode de factorisation QR [33] qui est fiable et stable numériquement. La taille de la matrice pour l'expérience considérée est raisonnable et à l'inverse de nombre de problèmes concernant le Shack-Hartman, aucun problème de mémoire, ni de vitesse d'inversion n'est à prendre en considération ici. L'approche directe est donc bien adaptée par rapport aux décompositions sur des fonctions orthogonales.

Validation de l'algorithme

Pour valider le principe de l'algorithme utilisé, un vecteur test S simulant des données expérimentales est construit à partir d'une expression analytique. La fonction choisie est $\phi_{\text{entrée}} = \frac{(\theta/20+2)^2 + (q/20)^2}{70}$ qui présente des variations douces d'amplitude de l'ordre de $\frac{\pi}{2}$ sur l'espace des configurations considéré

ici, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des variations attendues expérimentalement. $\phi_{\text{entrée}}$ est représenté en figure 3.13 (a). θ correspond à l'angle d'alignement dans l'expérience et q désigne l'ordre harmonique, soit l'énergie des photons. Ces données sont différenciées pour obtenir les grandeurs définies aux équations 3.4 et 3.5. Ces dernières servent de paramètres d'entrée à l'algorithme.

La carte de phase reconstruite est présentée en figure 3.13 (b). Les écarts avec l'original sont significatifs : l'écart aux valeurs présenté en figure 3.13 (c) est de l'ordre de grandeur de la phase recherchée. Cependant l'écart aux valeurs semble être linéaire avec l'ordre harmonique, ce qui est raisonnable. En effet, les mesures expérimentales donnent accès à la phase différenciée une fois suivant la coordonnée angulaire et deux fois suivant la coordonnée radiale. Par conséquent, la phase reconstruite grâce à l'algorithme est déterminée à une composante linéaire près suivant la direction radiale. Cette composante linéaire est indépendante de l'autre coordonnée. Cela est bien représentatif de la situation expérimentale lorsque le délai de groupe ne peut pas être déterminé de façon absolue. Lorsque la composante linéaire de la phase commune à tous les angles d'alignement est retirée, cet écart entre $\phi_{\text{entrée}}$ et la phase retrouvée par l'algorithme tombe à 10^{-16} . Ce résultat valide la fiabilité de la méthode numérique : la phase de départ est retrouvée à une droite près.

L'algorithme décrit plus haut permet donc de retrouver la carte de phase qui sous-tend les mesures expérimentales, dans le cas où celles-ci sont compatibles entre elles. Il est maintenant possible d'associer une phase à chaque point de l'espace bidimensionnel représenté en figure 3.1 (a) avec une unique référence. De plus, n'importe quel point de l'espace des configurations est relié à un point de référence par une multitude de chemins s'appuyant sur les mesures expérimentales. Deux lacets possibles pour relier les points A($H_{13}, 0^\circ$) et B($H_{29}, 60^\circ$) sont présentés en figure 3.14 à titre d'illustration. Le nombre de lacets distincts utilisant au plus une fois chaque donnée expérimentale est fini, mais l'estimation du nombre exact de chemins n'est pas chose facile [61, 102]. Dans le cas où $N=10$ et $M=7$, l'ordre de grandeur du nombre de lacets est estimé à près de 4 millions de chemins possibles. Cette estimation de l'ordre de grandeur du nombre de chemins réalisables illustre la sur-détermination de la carte de phase et la puissance de l'algorithme qui retrouve tous ces chemins sans les explorer. Cela met aussi en valeur l'accroissement de la statistique sur la mesure de phase en chaque point de l'espace permis par cette combinaison de résultats.

Afin de vérifier et de quantifier cette amélioration de la précision du résultat, une simulation est réalisée en définissant un nouveau vecteur S tenant lieu de résultats expérimentaux, sur lequel du bruit gaussien est ajouté. Le vecteur Φ de départ non bruité est présenté en figure 3.15 (a). Les encarts (b) et (c) présentent les dérivées suivant les coordonnées respectivement radiales et angulaires auquel le bruit gaussien a été ajouté. L'amplitude de ce bruit gaussien est choisi en relation avec les écart-types expérimentaux, soit 5% pour les valeurs mesurées par interférométrie à deux sources et 30% pour les valeurs de délai de groupe obtenues par RABBIT. Ces valeurs sont des bornes supérieures sur la gamme spectrale et l'ensemble des angles étudiés. La carte de la figure 3.15 (d) représente la phase retrouvée par l'algorithme, une fois la partie linéaire soustraite. La carte présentée dans l'encart (e) est l'erreur entre la phase retrouvée par l'algorithme et celle qui a servi à la définition du vecteur S . Le maximum d'erreur sur l'ensemble de valeurs retrouvées est de 3%. Le gain par rapport au minimum d'erreur sur les mesures expérimentales, 5% dans cet exemple, est de l'ordre de 2. Cependant, il faut se souvenir que le bruit est initialement porté sur des dérivées de la phase. Par conséquent, l'incertitude sur la phase elle-même, déterminée par intégration de ces

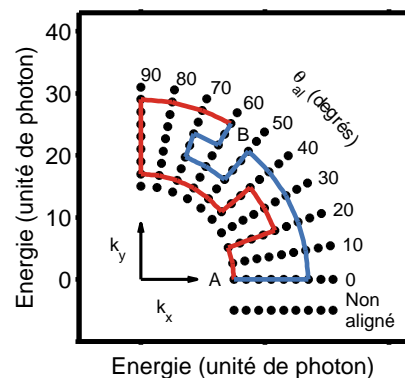


FIGURE 3.14. La combinaison du RABBIT et de l'interférométrie à deux sources permet un double échantillonnage de la carte de phase. Deux points de cette carte, ici A($H_{13}, 0^\circ$) et B($H_{29}, 60^\circ$), peuvent alors être reliés entre eux par de très nombreux lacets en s'appuyant sur les mesures expérimentales. Les lacets rouges et bleus illustrent deux possibilités. Les lacets minimisant le trajet radial sont ceux qui sont le moins entachés d'erreur.

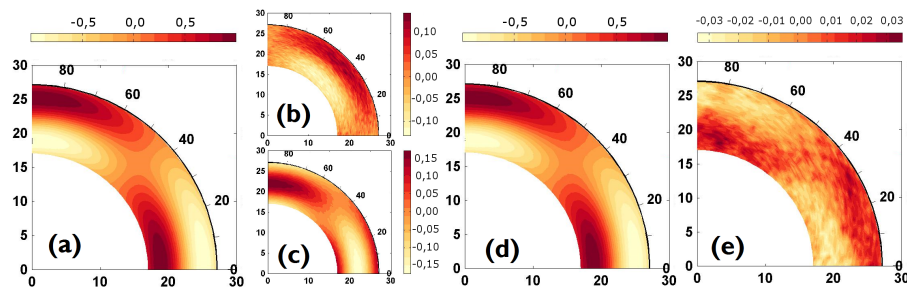


FIGURE 3.15: (a) Vecteur Φ de départ non bruité. (b) et (c) : dérivées suivant les coordonnées respectivement radiales et angulaires de Φ auquel le bruit gaussien a été ajouté. (d) Phase retrouvée par l'algorithme. (e) erreur entre la phase retrouvée par l'algorithme et Φ .

grandeurs, est beaucoup plus importante. Il est possible de mieux mettre en avant la puissance de l'algorithme en ce qui concerne la réduction du bruit sur la phase, en imposant 90% de bruit sur les composantes de S . L'erreur sur la phase reconstruite est alors seulement de 25%. Par ce double balayage de l'espace des configurations, la mesure est donc rendue bien plus immune au bruit.

Résultats expérimentaux combinés

La phase reconstruite par l'algorithme à partir des résultats expérimentaux est tracée en figure 3.16 (a). Cette phase est dominée par une composante quadratique, puisque la GHOE présente une dispersion du délai de groupe intrinsèque importante, liée à la dérive de fréquence attoseconde. Symétriquement à ce qui a été fait dans le cadre de la technique CHASSEUR, la phase de l'argon est retirée à celle de l'azote pour soustraire la partie de la phase quadratique qui est due à la propagation de l'électron dans le continuum. Pour cela, les données présentées en figure 3.6 (b) sont utilisées. Ces données correspondent à la différence de phase entre l'azote isotrope et l'argon. L'azote isotrope étant absent des données combinées par l'algorithme, la phase de l'émission dans l'azote aligné à 60° est préalablement retirée à toutes les autres phases. Comme le montre la figure 3.6 (a), dans les conditions de génération considérées ici, la phase de l'émission dans l'azote aligné à 60° est très proche de celle de l'azote isotrope, pour ce qui est de la composante du champ électrique parallèle à la polarisation du laser de génération. Enfin la phase donnée par l'algorithme est donnée par rapport à une référence qui est commune à tous les points de l'espace des configurations, mais cette référence n'est pas explicite. Pour expliciter cette référence, la phase de H_{15} pour $\theta_{al} = 0^\circ$ est soustraite à toutes les autres phases dans les encarts (b) à (d) de la figure 3.16.

Les phases reconstruites en utilisant l'algorithme décrit ci-dessus sont comparées avec celles obtenues en combinant les mesures par interférométrie à deux sources avec une mesure RABBIT dans l'azote isotrope (encarts (c) et (d) de la figure 3.16). Les deux séries sont tout à fait comparables, avec quelques différences mineures sur la position relative des courbes associées à H_{25} et H_{27} autour de 0° ou bien l'évolution angulaire de H_{15} à H_{19} . Cela traduit (i) la fidélité de l'algorithme à la phase sous-tendant les mesures expérimentales et (ii) la compatibilité des deux cartographies. Ces données ouvrent des possibilités de comparaison directe avec les modèles théoriques de GHOE dans les molécules alignées, sans altération arbitraire de la phase. Des simulations prenant en compte deux orbitales, des taux d'ionisation fonction de

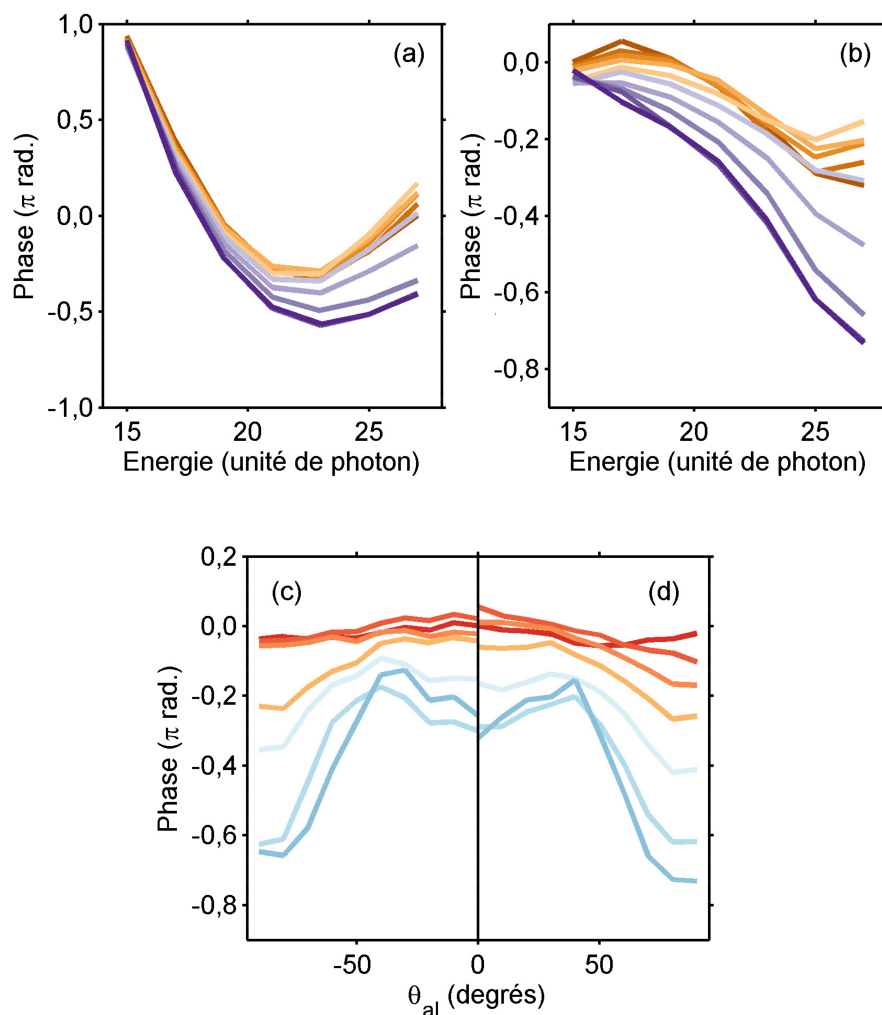


FIGURE 3.16: (a) Phases spectrales pour différents angles d'alignement retrouvées par l'algorithme en combinant les données expérimentales obtenues par interférométrie à deux sources et RABBIT. Le code couleur est identique à celui utilisé en figure 3.12 (a). (b) Phase de l'azote retrouvée par l'algorithme, normalisée à l'argon grâce aux données expérimentales présentées en figure 3.6 (b). La composante quadratique de phase propre au mécanisme de GHOE a été supprimée en retranchant la phase spectrale des molécules alignées à 60° pour lesquelles il a été observé au cours de cette thèse, qu'elle était très proche de celle des molécules non-alignées. (c) Rappel des résultats présentés en figure 3.6 obtenus par la technique CHASSEUR. (d) Données identiques à celles présentées dans l'encart (b), c'est-à-dire obtenues avec la méthode MAMMOTH, mais cette fois en fonction de l'angle d'alignement des molécules. Le code couleur est le même que celui utilisé en figure 3.6 (a).

θ_{al} , le dipôle de recombinaison de R. Lucchese présenté au chapitre 2 et une dynamique moléculaire dans le canal A sont en cours.

3.5 Conclusion

En conclusion, le principe de la combinaison de l'interférométrie quantique (RABBIT) avec son pendant optique (interférométrie à deux sources) pour déterminer expérimentalement la phase de l'émission harmonique dans les molécules alignées sans constante arbitraire a été démontré. Deux possibilités de combinaison ont été étudiées : la combinaison par l'intermédiaire d'une référence isotrope (cartographie complète CHASSEUR) ou bien la combinaison reposant sur l'utilisation d'un algorithme (la double cartographie ou cartographie redondante MAMMOTH). Les deux possibilités donnent des résultats tout à fait similaires, ce qui démontre la compatibilité des mesures RABBIT et par interférométrie à deux sources, ce qui est remarquable. Ce ne sont pas les premières mesures de phase dans l'azote aligné. En effet, avant cette thèse, plusieurs techniques de mesure de phase avaient été utilisées, mais jamais combinées :

- la technique RABBIT décrite au chapitre 1 pour explorer les variations spectrales de la phase,
- la technique de mélange de gaz qui a été utilisée pour mesurer la différence de phase entre l'azote aligné à 0° et l'argon pour H_{11} à H_{35} [124],
- la technique de réseaux transitoires d'alignement qui a permis d'étudier la phase de l'émission harmonique par rapport à l'échantillon isotrope [118].

Les résultats expérimentaux sont difficiles à comparer entre eux car non seulement l'échantillon de référence est différent dans chaque cas, mais les conditions expérimentales de génération et d'alignement sont aussi différentes. La comparaison permise par les techniques introduites dans ce chapitre est donc un pas en avant vers l'établissement de résultats solides pour la spectroscopie de phase harmonique dans les molécules alignées. Par ailleurs, ces résultats ont pu être utilisés pour reconstruire les orbitales HOMO et HOMO-1 de l'azote. Le chapitre suivant mettra d'ailleurs en évidence une erreur systématique importante dans l'interprétation des résultats obtenus avec la dernière technique, ignorée jusqu'à présent. Ceci renforce la nécessité de comparaisons directes des mesures.

Pour améliorer les techniques présentées ici, il serait appréciable de pouvoir déterminer la valeur des délais de groupe de l'émission harmonique sans constante arbitraire, ce qui devrait être rendu possible par l'installation récente d'une stabilisation active de l'interféromètre séparant les faisceaux de génération et d'habillage. Par ailleurs, une mesure de type mélange de gaz (molécules non-alignées et atome partenaire) compléterait avantageusement les mesures présentées ici dans la mesure où elle permettrait de lever l'indétermination sur la différence de phase entre l'azote et l'argon, utilisée pour calibrer la dérive de de délai de groupe due à la propagation de l'électron dans le continuum.

Enfin, un certain nombre d'études restent à faire pour compléter ces mesures. En effet, des informations restent à collecter sur la composante perpendiculaire du champ harmonique, sur les trajectoires longues ou encore sur la dépendance en éclairage et longueur d'onde de génération de la phase harmonique. Il est donc envisageable d'augmenter le nombre de dimensions suivant lesquelles la phase harmonique est mesurée en utilisant les analyses proposées au chapitre 2 pour l'analyse des trajectoires longues ou bien de déterminer l'état de polarisation de la lumière avec la technique HIPSTER décrite au chapitre suivant.

SPECTROSCOPIE HARMONIQUE DE PHASE MOLÉCULAIRE RÉSOLUE EN ANGLE ET EN POLARISATION

4.1 Introduction

Aux chapitres 2 et 3, la mesure de la phase de la GHOE était menée au moyen d'un interféromètre optique à *deux sources* séparées spatialement. En optique visible, une méthode alternative, l'interférométrie à *ondes multiples*, est largement utilisée (réseaux, interféromètre de Fabry-Pérot,...) Nous nous proposons dans ce chapitre de comparer directement ces techniques dans le cadre de la GHOE. Nous montrerons qu'elles donnent des résultats complémentaires permettant finalement, quand elles sont utilisées simultanément, de déterminer les phases et amplitudes de l'émission harmonique sur 2 axes orthogonaux.

4.1.1 Polarimétrie dans l'XUV par loi de Malus : performances et limites

Le schéma expérimental le plus largement répandu pour étudier l'état de polarisation de la lumière est sans doute la *loi de Malus* [120]. La lumière devant être analysée est réfléchiée ou transmise par un polariseur dont les axes sont progressivement tournés dans le plan transverse. Les variations d'intensité de la lumière transmise en fonction de l'angle du polariseur sont enregistrées. Pour un polariseur parfait, c'est-à-dire projetant complètement le champ électrique sur une direction, les trois états de polarisation simples donnent les résultats suivants. Si la lumière est linéairement polarisée, la *loi de Malus* est une fonction *cosinus* parfaite. Si la lumière est polarisée circulairement, la *loi de Malus* est une droite. Si la lumière est polarisée elliptiquement, la *loi de Malus* permet de déterminer la direction du grand axe de l'ellipse ainsi que l'ellipticité, c'est-à-dire le rapport de l'amplitude de l'axe mineur sur celle de l'axe majeur. Dans l'hypothèse d'une lumière complètement polarisée, une *loi de Malus* permet donc d'accéder à trois des paramètres de Stokes de la lumière reliés à l'intensité, la direction du grand axe de l'ellipse et l'ellipticité. Le quatrième paramètre de Stokes, le degré de polarisation de la lumière, reste indéterminé. Si la lumière analysée n'est pas complètement polarisée, la *loi de Malus* surestime le degré d'ellipticité. Ainsi une lumière complètement dépolari-sée présentera la même *loi de Malus* qu'une lumière polarisée circulairement. Pour lever cette indétermination et mesurer le taux de lumière dépolari-sée

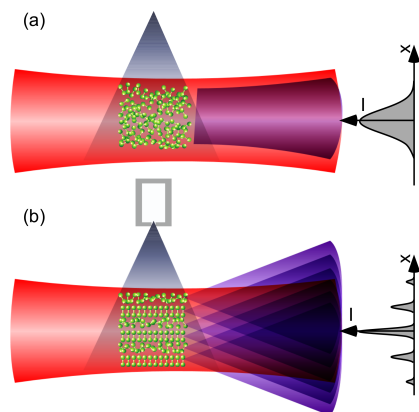


FIGURE 4.1. (a) GHOE avec une distribution moléculaire uniforme dans la zone de génération. Le champ lointain est gaussien. (b) Placé au foyer de génération, un réseau transitoire de molécules alignées module la réponse dipolaire harmonique. Le champ lointain résulte des interférences entre l'émission issues des différentes régions spatiales et forme une série de pics de diffraction.

avec un diagnostic optique, il faut ajouter une lame quart d'onde avant le polariseur. L'équivalent de cette lame quart d'onde dans l'XUV est rarement utilisé car difficile à mettre en œuvre. Pour la GHOE, c'est d'autant plus difficile que tous ces dispositifs doivent être large bande (au moins 20 eV). Il existe une technique alternative qui a été testée au cours de cette thèse, mais qui n'est pas exposée dans ce rapport. Cette technique est basée sur la photoionisation dissociative de molécules ayant un fort dichroïsme circulaire. La mesure en coïncidences dans le référentiel moléculaire de la distribution angulaire des photoélectrons (MFPAD pour *Molecular Frame Photoelectron Angular Distribution*) donne alors le taux de lumière polarisée, ainsi que les autres coefficients de Stokes. Jusqu'à maintenant cette technique a été mise en œuvre principalement sur les sources synchrotron [42]. Nous avons pu la mettre en œuvre sur une source harmonique couplée au laser PELFA, détectant les digrammes MF-PAD dans le détecteur CIEL. Les résultats obtenus sont en cours d'analyse. Il faut remarquer que c'est une technique unique, retrouvant en principe les 4 paramètres de Stokes. Faisant appel à des mesures en coïncidences, elle est délicate à mettre en œuvre, en particulier sur des sources kiloHertz.

La technique que nous proposons ici, nommée HIPSTER et développée en collaboration avec Y. Mairesse, V. Blanchet et A. Ferré, est toute optique : elle donne accès à la phase de l'émission harmonique suivant deux axes de polarisation orthogonaux. Cette technique est moins puissante qu'une loi de Malus car elle ne donne pas accès à la relation de phase entre les deux axes de polarisation. Toutefois, elle présente certains avantages comme celui de ne pas impliquer de polariseur ni de balayage et d'être potentiellement utilisée en simple tir. Cette technique repose sur une combinaison de mesures de phase par interférométrie à deux sources étudiée au chapitre 2 et par réseau transitoire dont nous rappelons le principe dans le paragraphe suivant.

4.1.2 Spectroscopie de phase par réseau transitoire d'alignement : principe et limites

Principe de la technique

En remarquant que la construction macroscopique de la GHOE est très sensible à la phase de l'émission dipolaire [9], Mairesse et al. [116] ont proposé d'utiliser des réseaux transitoires de phase pour des expériences de spectroscopie moléculaire hautement non-linéaire. La figure 4.1 (b) illustre le principe du réseau transitoire d'alignement. Le milieu de génération est excité suivant une distribution sinusoïdale créée par deux faisceaux de pompe synchronisés dans le temps et l'espace et dont les directions de propagation présentent un petit angle entre elles. Leur figure d'interférences est un ensemble de bandes d'intensité espacées de quelques centaines de microns, qui modulent la réponse dipolaire harmonique du milieu. En fonction de la forme du réseau ainsi créé, des pics correspondant à différents ordres de diffraction sont observés en champ lointain. Dans l'article original [116], les faisceaux de pompe et de sonde sont synchronisés et la phase est modulée par les variations de l'ordre du pourcent de l'éclairement de génération utilisé pour la sonde. En considérant des modulations de faible profondeur et sinusoïdales, seuls les ordres de diffraction 1 et -1 doivent être pris en compte. La dépendance de la phase du dipôle harmonique avec l'éclairement de génération est déduite de l'analyse de l'intensité de ces pics.

En ce qui concerne la spectroscopie de phase hautement non-linéaire dans les molécules, l'idée est d'utiliser les faisceaux de pompe pour initier une dynamique rotationnelle [118, 143] ou dissociative [192] suivant une distribu-

tion sinusoïdale. Par exemple dans le cas d'une dynamique rotationnelle, en faisant les hypothèses suivantes :

i) le degré d'alignement des molécules varie linéairement avec l'intensité de la pompe,

ii) la phase et l'amplitude de l'émission harmonique varient linéairement avec le degré d'alignement des molécules,

l'expression analytique de l'intensité relative des pics de diffraction ± 1 avec le pic non-diffracté permet de remonter à la profondeur de la modulation de phase induite par le réseau transitoire d'alignement.

Limites de la technique

Cette technique a l'avantage de séparer la contribution à la GHOE du milieu excité de celle du milieu non-excité. Comme toutes les mesures sur fond noir, elle offre une grande sensibilité aux signaux de faible intensité. Cependant, elle présente certains inconvénients comme l'incertitude sur le signe de la phase et une gamme de validité limitée à quelques radians [118]. De plus, la phase est mesurée pour chaque ordre harmonique par rapport au milieu non-excité à une constante près qui dépend de l'ordre harmonique. Pour compléter ce type de mesure, il faudrait au moins une mesure de la phase du milieu non-excité en fonction de l'ordre harmonique (par exemple une mesure RABBIT, comme c'est le cas avec la méthode CHASSEUR décrite au chapitre 3). Par ailleurs pour être correctement utilisée, cette technique nécessite de prendre en compte le réseau d'excitation dans sa forme exacte. Une première déviation par rapport au modèle présenté ci-dessus peut provenir d'une évolution non-linéaire de la phase de l'émission avec le degré d'alignement des molécules. Des calculs effectués dans l'approximation des champs forts [143] ont soutenu l'hypothèse de linéarité de la phase avec le degré d'alignement. Cependant, lorsque les molécules sont fortement alignées, cette hypothèse devient forte, en particulier au voisinage des sauts de phase dynamiques et structuraux. Une seconde déviation, qui à notre connaissance a été ignorée jusqu'à présent, peut venir de la polarisation des harmoniques émises. Des études ellipsométriques de l'émission harmonique dans des échantillons de N_2 et de CO_2 alignés suivant des distributions moléculaires inclinées par rapport à la polarisation du laser de sonde, ont rapporté des états de polarisation également inclinés et elliptiques [98, 119, 202]. Dans ce cas, on s'attend à ce que deux réseaux, correspondant à deux axes de polarisation orthogonaux de polarisation, contribuent au champ lointain. Si le réseau orthogonal est ignoré, la mesure est probablement biaisée.

Dans cette section, nous montrerons comment prendre en compte la composante orthogonale ignorée jusqu'à maintenant et comment en tirer profit pour effectuer des expériences d'ellipsométrie sans polariseurs mais en combinant un réseau transitoire d'alignement avec un interféromètre à DOE tel que celui décrit en section 2.3.3. L'hypothèse de linéarité sera testée expérimentalement dans l'azote.

4.2 HIPSTER : principe et mise en œuvre expérimentale

Dans cette section, la technique HIPSTER est décrite. HIPSTER signifie Harmonic Interferometry for Polarization StatE Retrieval. Les équations correspondantes sont établies en section 4.2.1 et la méthode est testée pour les harmoniques H_9 à H_{17} générées dans l'azote aligné en section 4.3.

L'état de polarisation de la lumière produite par GHOE a été étudié par Weihe et al. [187] et Zhou et al. [201], qui ont utilisé une loi de Malus impliquant un polariseur dans l'XUV. Ils ont choisi de tourner le référentiel de

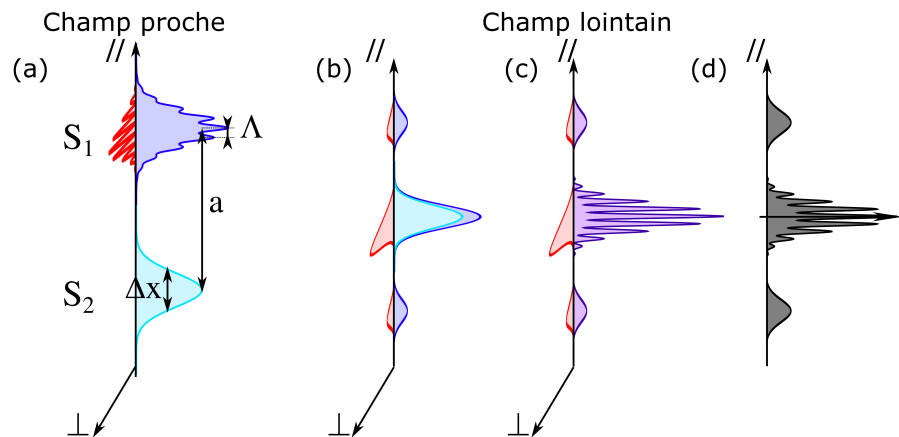


FIGURE 4.2: Illustration du principe de l'expérience HIPSTER combinant l'interférométrie à deux sources avec un réseau transitoire d'alignement. (a) Représentation schématique des deux sources en champ proche. La source du bas sert de référence (S_2). La source du haut est celle devant être caractérisée (S_1). Les deux composantes du réseau d'excitation sont représentées dans deux plans notés \parallel et \perp . Le bleu clair est utilisé pour représenter le champ électrique définissant la direction de polarisation de référence issue de S_2 . Le violet est associé à la composante de l'émission issue de S_1 parallèle à la polarisation de référence. Le rouge enfin correspond à la composante de l'émission issue de S_1 perpendiculaire à la direction de référence. (b) Représentation schématique en champ lointain de chaque composante du champ électrique. (c) Somme cohérente des champs représentés en (b). (d) Intensité totale telle qu'observée expérimentalement.

l'ellipse à caractériser plutôt que l'axe du polariseur placé sous vide et donc plus difficile à manipuler que le référentiel de l'ellipse. En effet, ce dernier peut être facilement ajusté grâce à une lame demi-onde placée juste avant la lentille de génération. La technique HIPSTER que nous allons maintenant décrire, est aussi générale que cette loi de Malus et peut être appliquée dans tous les cas de GHOE polarisée elliptiquement. Nous pourrions donc comparer les résultats obtenus avec le HIPSTER à ceux obtenus par loi de Malus.

4.2.1 Principe de la méthode

Il s'agit de déterminer la phase et l'amplitude de l'émission harmonique sur deux axes orthogonaux. Comme on l'a vu au chapitre 2, l'interférométrie optique à deux sources (S_1 source à caractériser et S_2 source de référence) donne accès uniquement à la phase de la composante de la source S_1 parallèle à la polarisation de l'émission de référence issue de S_2 . La technique HIPSTER combine cette technique avec l'excitation d'un réseau transitoire de phase bidimensionnel dans la source S_1 (voir figure 4.3). Deux faisceaux de pompe synchronisés sont focalisés dans S_1 avec un petit angle relatif afin de former un réseau de franges serrées au foyer. L'axe de polarisation est identique pour les deux faisceaux de pompe. Il peut être ajusté et il est choisi de telle sorte que le réseau de polarisation créé soit bidimensionnel, c'est-à-dire qu'il ait deux composantes orthogonales et que les modulations du réseau présentent les mêmes fréquences dans les deux dimensions. En décomposant le champ elliptique émis sur deux axes orthogonaux, on a un système de deux réseaux polarisés orthogonalement (voir figure 4.2). Chacun de ces deux réseaux diffracte sa composante du champ électrique définie dans ce système d'axes et

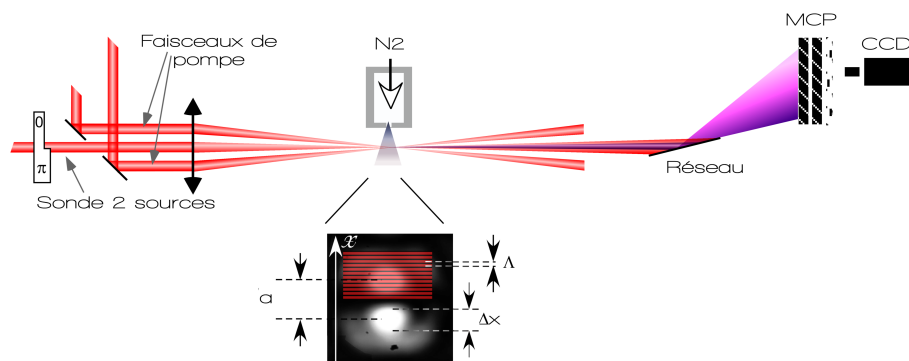


FIGURE 4.3: Dispositif utilisé pour les expériences de type HIPSTER combinant l'interférométrie à deux sources et un réseau de phase transitoire bidimensionnel. S_1 et S_2 sont ici représentées par un seul faisceau. Pour l'expérience dans l'azote, les deux sources sont en effet créées par un DOE binaire (voir chapitre 2). Le faisceau de génération passe à travers un miroir troué qui permet la recombinaison avec les deux faisceaux de pompe réfléchis sur sa face argentée. Une translation de précision micrométrique est placée sur le trajet optique commun aux deux faisceaux de pompe pour contrôler le retard entre ces pompes et la sonde (le faisceau de génération). Les deux faisceaux de pompe sont synchronisés grâce à une autre translation de précision micrométrique. Le dispositif délivrant le gaz est une vanne Even-Lavie. Le système d'imagerie comprend un réseau cylindrique à pas variable Hitachi placé immédiatement après la chambre de génération, deux galettes de micro-canaux couplées à un écran de phosphore et une caméra CCD pour imager l'écran de phosphore.

des pics de diffraction apparaissent en champ lointain. Comme les deux réseaux ont les mêmes composantes fréquentielles mais des polarisations orthogonales, leurs pics de diffraction respectifs sont superposés et c'est la somme incohérente des deux signaux de diffraction qui est mesurée. En utilisant la mesure de phase effectuée grâce à l'interférométrie à deux sources, il est alors possible de déterminer la phase relative entre le rayonnement issu de S_1 et la composante orthogonale à la direction de référence issue de S_2 . La modulation d'intensité est déterminée à partir des intensités du pic non-diffracté I_0 et du pic de diffraction d'ordre 1, I_1 .

4.2.2 Choix de l'échantillon

Pour tester cette technique, il faut générer de façon contrôlée et si possible efficacement des harmoniques polarisées elliptiquement. Plusieurs méthodes pour obtenir des harmoniques d'ordre élevé polarisées elliptiquement ont été proposées. La plus ancienne consiste à utiliser un laser lui-même polarisé elliptiquement pour la GHOE [4, 5, 21, 187]. Dans les gaz monoatomiques, l'efficacité de génération décroît très rapidement avec l'ellipticité du laser de génération, avec en général une perte d'un facteur 10 sur l'intensité de génération au-delà de 30% d'ellipticité sur l'IR [21]. Strelkov et al. [164] définissent ainsi un taux d'ellipticité seuil au-dessus duquel l'intensité harmonique est divisée par 2. Cette ellipticité maximale est déterminée expérimentalement dans l'argon et le néon par les auteurs de [21, 161], qui l'estiment à moins de 20% pour tous les ordres harmoniques mesurés.¹ Dans les atomes cette technique ne permet pas de générer efficacement des rayonnements fortement elliptiques

1. C'est sur ce principe que reposent de nombreuses techniques de génération d'impulsions attosecondes isolées, en supprimant l'émission harmonique en dehors d'une porte de polarisa-

et a fortiori des rayonnements circulaires. Parmi les autres techniques proposées pour réaliser cet objectif, un certain nombre d'entre elles font appel à deux couleurs (souvent la fréquence du fondamentale et la fréquence double) polarisées différemment [7, 13, 108, 169]. Par ailleurs, un dispositif expérimental en deux étapes a été proposé par [179]. Il consiste à générer des harmoniques en polarisation linéaire puis à les rendre elliptiques voire circulaires en les faisant se réfléchir sur un ensemble de quatre miroirs induisant un déphasage entre les deux composantes du champ électrique. Les quatre réflexions diminuent drastiquement l'efficacité de ce processus, un taux d'efficacité de seulement quelques pourcents étant obtenu. Enfin, plus récemment, il a été démontré que la GHOE dans des molécules alignées suivant une distribution angulaire ne respectant pas la symétrie cylindrique dont l'axe est la polarisation du laser de génération, donne un rayonnement polarisé elliptiquement [98, 119, 201]. Dans l'hypothèse d'une lumière complètement polarisée, le maximum d'ellipticité des harmoniques générées dans l'azote atteint 40% pour un angle d'alignement d'environ 60° . Dans ce cas, l'intensité des harmoniques est proche de celle d'un milieu non-aligné, qui est donc raisonnablement efficace (environ 5 fois moins efficace que la GHOE dans l'argon dont le potentiel d'ionisation est proche). C'est cette dernière façon de procéder, donnant de fortes ellipticités relativement efficacement, que nous avons choisie. C'est aussi une technique déjà étudiée par la loi de Malus, permettant donc une discussion.

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé sur le laser AUORE est présenté en figure 4.3. Dans le cas où la GHOE s'effectue dans des molécules alignées par l'intermédiaire d'un réseau transitoire d'alignement, il est possible d'utiliser un DOE binaire pour créer les deux sources. C'est le cas pour le dispositif expérimental présenté ici et utilisé pour la démonstration expérimentale de la technique HIPSTER. Lors de ces expériences, une lentille de 50 cm de focale a été utilisée. Le gaz retenu est l'azote. Le faisceau gaussien dans lequel la lame de phase est introduite est diaphragmé à 8 mm, pour environ 1 mJ d'énergie. Au final le dispositif expérimental utilisé pour ces expériences ressemble beaucoup à celui ayant servi pour les expériences de mesures de phase par interférométrie à deux sources lorsque deux impulsions d'alignement sont utilisées (voir section 2.7.2).

Les images de la figure 4.4 représentent (a) les franges d'interférence en l'absence des pompes et (b) le champ lointain en présence des pompes. Les franges d'interférence sont visibles pour les trajectoires longues comme pour les trajectoires courtes. En revanche, les pics de diffraction ne sont visibles que pour les trajectoires courtes et seulement à l'ordre $m=1$ du réseau. Lorsque ces pics sont visibles, ils apparaissent en dehors de la zone d'interférence des trajectoires courtes. Pour modéliser cette expérience et formaliser les hypothèses le sous-tendant, les équations décrivant son fonctionnement sont établies ci-dessous, en s'appuyant sur la référence [143].

tion [85, 149, 174]. Dans le modèle en trois étapes [28, 99], le champ laser IR conduit le POE lors de son excursion dans le continuum. Lorsque l'IR est polarisé électriquement, les trajectoires électroniques suivent toujours le champ laser et sont donc très différentes de ce qu'elles étaient pour un champ IR polarisé linéairement. Seule l'extension spatiale du POE permet sa recombinaison [5].

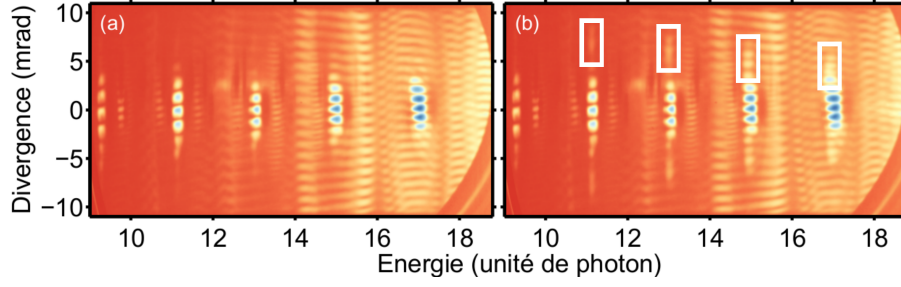


FIGURE 4.4: Images en échelle logarithmique du champ lointain en l'absence des pompes (a) et en présence des pompes (b). Des franges d'interférence sont visibles pour toutes les harmoniques générées dans l'azote depuis H_9 à l'ordre $m=1$ de diffraction du réseau jusqu'à H_{31} à l'ordre $m=3$. Pour H_{13} à H_{17} , les franges sont visibles à la fois pour les trajectoires courtes et pour les trajectoires longues. Lorsque le réseau d'excitation est présent, des pics de diffraction se superposent à ce système de franges. Ces pics de diffraction ne sont visibles que sur les trajectoires courtes et à l'ordre de diffraction $m=1$ du réseau. Pour ces harmoniques, les pics de diffraction repérés par les carrés blancs sont en dehors de la zone correspondant aux interférences entre les trajectoires courtes. Images obtenues avec le laser AURORE en collaboration avec Y. Mairesse, V. Blanchet et A. Ferré.

4.2.3 Analyse des données HIPSTER

Le champ harmonique en sortie du milieu de génération $\vec{E}_{out}(x, \Omega)$, est décrit par :

$$\vec{E}_{out}(x, \Omega) = (A(x, \Omega) \cdot \vec{E}_1(x, \Omega)) \otimes \delta(x - a/2) + (A(x, \Omega) \cdot \vec{E}_2(x, \Omega)) \otimes \delta(x + a/2) \quad (4.1)$$

où Ω désigne la pulsation harmonique, x l'abscisse en sortie de milieu, $\vec{E}_i(x, \Omega)$ et $A(x, \Omega)$ sont respectivement la porteuse et l'enveloppe spatiale du champ électrique émis dans la source $i \in \{1, 2\}$, c'est-à-dire la partie variant respectivement rapidement et lentement avec x . \otimes est l'opérateur de convolution et a , la distance entre les deux sources. L'extension spatiale de $A(x, \Omega)$ est de l'ordre de Δx (voir figure 4.2). La GHOE étant un phénomène extrêmement non-linéaire, la taille caractéristique de la source harmonique est plus petite que celle du foyer IR. Par ailleurs, bien que la taille de la source harmonique décroisse avec l'ordre harmonique pour les trajectoires courtes et change avec la distribution angulaire, pour cette étude de démonstration nous n'avons pas considéré ce paramètre. En première approximation, une seule fonction $A(x, \Omega)$ décrit donc les deux sources. Notons que seules les trajectoires courtes sont analysées ici. La période de modulation du réseau Λ est supposée petite devant Δx , afin d'assurer que, dans le plan de Fourier, les pics de diffraction sont bien séparés de la composante non diffractée du signal. Dans l'expérience présentée ci-dessous, $\Lambda \simeq 10 \mu\text{m}$ et $\Delta x \simeq 50 \mu\text{m}$. Pour décrire correctement le champ électrique dans S_1 qui est potentiellement polarisée elliptiquement, $\vec{e}_{//}$ le vecteur unitaire portant la direction de polarisation du rayonnement issu de S_2 est introduit. $E_1^{//}(x, \Omega)$ est la composante de $\vec{E}_1(x, \Omega)$ parallèle à $\vec{e}_{//}$ et $E_1^\perp(x, \Omega)$ est sa composante perpendiculaire. Pour S_2 , le champ électrique est supposé complètement polarisé, de polarisation linéaire portée par $\vec{e}_{//}$ et s'écrit $\vec{E}_2(x, \Omega) = E_2^{//}(x, \Omega) \vec{e}_{//}$.

En suivant la description de la référence [143], deux nouvelles hypothèses sont faites pour décrire $\vec{E}_1(x, \Omega)$: i) le degré d'alignement moléculaire varie

linéairement avec l'intensité de la pompe et ii) les variations de la phase et de l'amplitude du dipôle moléculaire sont linéaires avec le degré d'alignement. Il vient alors les trois équations suivantes :

$$E_1^{\parallel}(\Omega, x) = \left[D_{\Omega}^{iso} + \left(D_{\Omega, \theta}^{\parallel} - D_{\Omega}^{iso} \right) f(x) \right] e^{i\varphi_{\Omega}^{iso} + i(\varphi_{\Omega, \theta}^{\parallel} - \varphi_{\Omega}^{iso})f(x)} \quad (4.2)$$

$$E_1^{\perp}(\Omega, x) = D_{\Omega, \theta}^{\perp} f(x) e^{i\varphi_{\Omega, \theta}^{\perp} f(x)} \quad (4.3)$$

$$E_2(\Omega, x) = D_{\Omega}^{iso} e^{i\varphi_{\Omega}^{iso}} \quad (4.4)$$

où D_{Ω}^{iso} , $D_{\Omega, \theta}^{\parallel}$ et $D_{\Omega, \theta}^{\perp}$ sont les amplitudes respectives du dipôle moléculaire pour une distribution angulaire isotrope et alignée à θ (composantes parallèle et perpendiculaire) pour le plus haut degré d'alignement réalisé par le réseau. φ_{Ω}^{iso} , $\varphi_{\Omega, \theta}^{\parallel}$ et $\varphi_{\Omega, \theta}^{\perp}$ sont les phases du dipôle correspondantes. Enfin, les modulations du réseau d'excitation sont supposées sinusoïdales et décrites par la fonction $f(x)$:

$$f(x) = \frac{\sin(kx) + 1}{2} \quad (4.5)$$

Les dipôles sont ensuite normalisés par leur valeur dans le cas d'une distribution isotrope, en utilisant les notations suivantes : $d_{\Omega, \theta}^{\parallel} = \frac{D_{\Omega, \theta}^{\parallel}}{D_{\Omega}^{iso}}$, $d_{\Omega, \theta}^{\perp} = \frac{D_{\Omega, \theta}^{\perp}}{D_{\Omega}^{iso}}$, $\phi_{\Omega, \theta}^{\parallel} = \varphi_{\Omega, \theta}^{\parallel} - \varphi_{\Omega}^{iso}$ et $\phi_{\Omega, \theta}^{\perp} = \varphi_{\Omega, \theta}^{\perp} - \varphi_{\Omega}^{iso}$. En introduisant $F_1^{\perp}(\Omega, x) = \frac{E_1^{\perp}(\Omega, x)}{D_{\Omega}^{iso} e^{i\varphi_{\Omega}^{iso}}}$, $F_1^{\parallel}(\Omega, x) = \frac{E_1^{\parallel}(\Omega, x)}{D_{\Omega}^{iso} e^{i\varphi_{\Omega}^{iso}}}$ et $F_2(\Omega, x) = \frac{E_2(\Omega, x)}{D_{\Omega}^{iso} e^{i\varphi_{\Omega}^{iso}}} = 1$, il vient alors :

$$F_1^{\parallel}(\Omega, x) = e^{i\frac{\phi_{\Omega, \theta}^{\parallel}}{2}} \left[\left(1 + \frac{d_{\Omega, \theta}^{\parallel} - 1}{2} \right) e^{i\frac{\phi_{\Omega, \theta}^{\parallel}}{2} \sin(kx)} + \frac{d_{\Omega, \theta}^{\parallel} - 1}{2} \sin(kx) e^{i\frac{\phi_{\Omega, \theta}^{\parallel}}{2} \sin(kx)} \right] \quad (4.6)$$

$$F_1^{\perp}(\Omega, x) = \frac{d_{\Omega, \theta}^{\perp}}{2} e^{i\frac{\phi_{\Omega, \theta}^{\perp}}{2}} \left[e^{i\frac{\phi_{\Omega, \theta}^{\perp}}{2} \sin(kx)} + \sin(kx) e^{i\frac{\phi_{\Omega, \theta}^{\perp}}{2} \sin(kx)} \right] \quad (4.7)$$

Le champ électrique au niveau de l'écran de détection, c'est-à-dire le champ lointain $\vec{H}(\xi, \Omega)$, se calcule par l'intégrale de Fresnel du champ proche. Cette étape de propagation est modélisée par la transformée de Fourier du champ normalisé en sortie de milieu. A partir de l'équation (4.1), $\vec{H}(\xi, \Omega)$ peut s'écrire :

$$\vec{H}(\xi, \Omega) = \left(\tilde{A}(\xi, \Omega) \otimes \left(\tilde{F}_1^{\parallel}(\xi, \Omega) \vec{e}_{\parallel} + \tilde{F}_1^{\perp}(\xi, \Omega) \vec{e}_{\perp} \right) \right) e^{-ia\xi/2} + \tilde{A}(\xi, \Omega) e^{ia\xi/2} \vec{e}_{\parallel} \quad (4.8)$$

où $\tilde{A}(\xi, \Omega)$ et $\tilde{F}_1^{\parallel, \perp}(\xi, \Omega)$ sont les transformées de Fourier respectives de $A(x, \Omega)$ et $F_1^{\parallel, \perp}(x, \Omega)$. $\xi = \frac{X}{\lambda z}$ désigne la fréquence spatiale dans le plan d'observation, X étant l'abscisse dans le plan d'imagerie et z la distance source-écran. La taille caractéristique de $\tilde{A}(\xi, \Omega)$ est de l'ordre de $\Delta\xi = \frac{2\pi}{\Delta x}$. Comme proposé dans la référence [143], il est possible de développer les équations (4.6) et (4.7) en série de pics de Dirac.

$$\tilde{F}_1^{\parallel}(\Omega, \xi) = e^{i\frac{\phi_{\Omega, \theta}^{\parallel}}{2}} \sum_{m=-\infty}^{m=\infty} \left[\frac{d_{\Omega, \theta}^{\parallel} + 1}{2} J_m + i \frac{d_{\Omega, \theta}^{\parallel} - 1}{4} (J_{m+1} - J_{m-1}) \right] \left(\frac{\phi_{\Omega, \theta}^{\parallel}}{2} \right) \delta\left(\xi - m \frac{k}{2\pi}\right) \quad (4.9)$$

où J_m est la fonction de Bessel d'ordre m , qui est aussi l'ordre de diffraction du réseau d'alignement. Les fonctions de Bessel qui interviennent à l'intérieur

d'une somme partagent le même argument qui est factorisé pour alléger les notations. Le carré des trois premières fonctions de Bessel est représentée en figure 4.5. Si les arguments des fonctions de Bessel, c'est-à-dire les phases $\phi_{\Omega,\theta}^{\parallel}$, sont suffisamment petites, on peut tronquer l'expression 4.9 à l'ordre 1 de diffraction, ce qui donne pour \tilde{F}_1^{\parallel} :

$$\tilde{F}_1^{\parallel}(\Omega, \xi) \simeq \alpha(d_{\Omega,\theta}^{\parallel}, \phi_{\Omega,\theta}^{\parallel})\delta(\xi) + \beta^{\pm}(d_{\Omega,\theta}^{\parallel}, \phi_{\Omega,\theta}^{\parallel})\delta(\xi \mp \frac{k}{2\pi}) \quad (4.10)$$

avec :

$$\alpha(d_{\Omega,\theta}^{\parallel}, \phi_{\Omega,\theta}^{\parallel}) = e^{i\frac{\phi_{\Omega,\theta}^{\parallel}}{2}} \left[\frac{d_{\Omega,\theta}^{\parallel} + 1}{2} J_0 + i \frac{d_{\Omega,\theta}^{\parallel} - 1}{2} J_1 \right] \left(\frac{\phi_{\Omega,\theta}^{\parallel}}{2} \right) \quad (4.11)$$

$$\beta^{\pm}(d_{\Omega,\theta}^{\parallel}, \phi_{\Omega,\theta}^{\parallel}) = e^{i\frac{\phi_{\Omega,\theta}^{\parallel}}{2}} \left[\frac{d_{\Omega,\theta}^{\parallel} + 1}{2} J_{\pm 1} \pm i \frac{d_{\Omega,\theta}^{\parallel} - 1}{4} (J_2 - J_0) \right] \left(\frac{\phi_{\Omega,\theta}^{\parallel}}{2} \right) \quad (4.12)$$

Pour la composante perpendiculaire, il vient :

$$\tilde{F}_1^{\perp}(\Omega, \xi) = e^{i\frac{\varphi_{\Omega,\theta}^{\perp}}{2}} \sum_{m=-\infty}^{m=\infty} \left[\frac{d_{\Omega,\theta}^{\perp}}{2} J_m + i \frac{d_{\Omega,\theta}^{\perp}}{4} (J_{m+1} - J_{m-1}) \right] \left(\frac{\varphi_{\Omega,\theta}^{\perp}}{2} \right) \delta(\xi - m \frac{k}{2\pi}) \quad (4.13)$$

soit en se limitant à l'ordre 1 de diffraction,

$$\tilde{F}_1^{\perp}(\Omega, \xi) \simeq \gamma(d_{\Omega,\theta}^{\perp}, \varphi_{\Omega,\theta}^{\perp})\delta(\xi) + \kappa^{\pm}(d_{\Omega,\theta}^{\perp}, \varphi_{\Omega,\theta}^{\perp})\delta(\xi \mp \frac{k}{2\pi}) \quad (4.14)$$

avec

$$\gamma(d_{\Omega,\theta}^{\perp}, \varphi_{\Omega,\theta}^{\perp}) = \frac{d_{\Omega,\theta}^{\perp}}{2} e^{i\frac{\varphi_{\Omega,\theta}^{\perp}}{2}} [J_0 + iJ_1] \left(\frac{\varphi_{\Omega,\theta}^{\perp}}{2} \right) \quad (4.15)$$

$$\kappa^{\pm}(d_{\Omega,\theta}^{\perp}, \varphi_{\Omega,\theta}^{\perp}) = \frac{d_{\Omega,\theta}^{\perp}}{2} e^{i\frac{\varphi_{\Omega,\theta}^{\perp}}{2}} \left[J_{\pm 1} \pm \frac{i}{2} [J_2 - J_0] \right] \left(\frac{\varphi_{\Omega,\theta}^{\perp}}{2} \right) \quad (4.16)$$

En se référant à l'équation 4.8, le champ lointain présente donc deux séries de pics de Dirac espacés de $\frac{2\pi}{\Lambda}$ convolués avec \tilde{A} . Leur largeur, de l'ordre de $\Delta\xi = \frac{2\pi}{\Lambda x}$, autorise leur séparation spatiale. La lumière qui n'est pas diffractée est décrite par $m=0$ pour les deux composantes du champ électrique, ce qui donne :

$$I_0^{\parallel}(\xi, \Omega) = |\tilde{A}(\xi, \Omega)|^2 \left| \alpha(d_{\Omega,\theta}^{\parallel}, \phi_{\Omega,\theta}^{\parallel}) e^{-ia\xi/2} + e^{ia\xi/2} \right|^2 \quad (4.17)$$

$$\begin{aligned} I_0^{\parallel}(\xi, \Omega) &= |\tilde{A}(\xi, \Omega)|^2 \left[1 + |\alpha(d_{\Omega,\theta}^{\parallel}, \phi_{\Omega,\theta}^{\parallel})|^2 \right. \\ &\quad \left. + 2|\alpha(d_{\Omega,\theta}^{\parallel}, \phi_{\Omega,\theta}^{\parallel})| \cos(a\xi - \arg \alpha(d_{\Omega,\theta}^{\parallel}, \phi_{\Omega,\theta}^{\parallel})) \right] \\ I_0^{\perp}(\xi, \Omega) &= |\tilde{A}(\xi, \Omega)|^2 \left| \gamma(d_{\Omega,\theta}^{\perp}, \varphi_{\Omega,\theta}^{\perp}) \right|^2 \end{aligned} \quad (4.18)$$

Par ailleurs, deux pics de diffraction d'ordres successifs sont distants de $\delta\xi = k/2\pi = 1/\Lambda$. Selon les hypothèses formulées précédemment, $1/\Lambda \gg 2/a$, c'est-à-dire $\delta\xi \gg \Delta\xi$. Les différents pics de diffraction sont bien séparés les uns des autres et en particulier les franges résultant des interférences entre les deux sources et apparaissant à l'ordre 0 de diffraction du réseau d'excitation sont disjointes des pics de diffraction à l'ordre 1. Cependant, plus l'ordre harmonique est élevé, plus la distance entre les pics de diffraction est réduite :

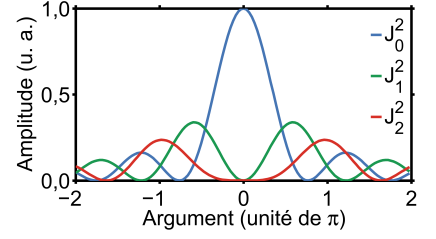


FIGURE 4.5. Illustration des trois premières fonctions de Bessel au carré.

$\delta X = \delta \xi \lambda z$. A priori cette propriété est vraie pour les trajectoires longues comme pour les courtes. Cet effet est visible sur la figure 4.4.b pour H_9 à H_{17} , où le pic de diffraction d'ordre 1 du réseau d'excitation se rapproche de l'axe optique lorsque l'ordre harmonique augmente.

La taille caractéristique des pics de diffraction est donnée par $\Delta \xi = 2\pi/\Delta x$, c'est-à-dire $\Delta X = 2\pi\lambda z/\Delta x$. Par conséquent, à taille de source constante, plus l'ordre harmonique est élevé, plus ΔX est petit. En pratique, la GHOE étant un processus extrêmement non-linéaire, le volume source diminue avec l'ordre harmonique, ce qui a pour effet de compenser l'effet de la longueur d'onde sur la divergence des harmoniques. Dans la coupure, c'est même cet effet de filtrage de la source IR qui domine sur l'effet de longueur d'onde. Pour être encore plus précis, la phase du dipôle harmonique joue aussi un rôle sur la divergence de chaque harmonique. Ce nouvel effet est loin d'être négligeable, puisque c'est lui qui gouverne la différence de divergence entre les trajectoires courtes et les trajectoires longues. Dans les faits, pour les trajectoires longues, l'évolution de la divergence avec l'ordre harmonique est opposée à celle décrite plus haut qui est valable uniquement pour les trajectoires courtes.

Pour ce qui est des trajectoires longues, aucun pic de diffraction n'est observé. Les modulations induites par le réseau d'excitation sont les mêmes pour tous les types de trajectoire électronique. Par conséquent, la distance entre deux pics de diffraction est donc identique pour les trajectoires courtes et les trajectoires longues (en unité de ξ , cette distance est indépendante de la longueur d'onde). Cependant la taille caractéristique de l'empreinte de l'ordre 0 remplit toute la hauteur de l'image pour les trajectoires longues (figure 4.4.b). Par conséquent plusieurs pics de diffraction sont superposés pour ces trajectoires et il n'est plus possible de les isoler les uns des autres. Pour les ordres harmoniques supérieurs à 17, c'est-à-dire les harmoniques imagées grâce aux ordres 2 et 3 du réseau Hitachi, le même phénomène se produit. La divergence harmonique augmente avec l'ordre harmonique pour les trajectoires courtes et déjà pour H_{17} , la séparation entre l'ordre 0 et l'ordre 1 du réseau d'excitation n'est pas très nette. Pour être en mesure de séparer deux ordres de diffraction successifs, le pas du réseau d'excitation devrait être plus petit.

Les contributions à l'ordre 1 du réseau d'excitation parallèle et perpendiculaire à la polarisation de référence sont obtenues pour $m=1$ et s'écrivent :

$$I_{\pm 1}^{\parallel}(\xi, \Omega) = |\tilde{A}(\xi \mp \frac{k}{2\pi}, \Omega)|^2 |\beta^{\pm}(d_{\Omega, \theta}^{\parallel}, \phi_{\Omega, \theta}^{\parallel})|^2 \quad (4.19)$$

$$I_{\pm 1}^{\perp}(\xi, \Omega) = |\tilde{A}(\xi \mp \frac{k}{2\pi}, \Omega)|^2 |\kappa^{\pm}(d_{\Omega, \theta}^{\perp}, \phi_{\Omega, \theta}^{\perp})|^2. \quad (4.20)$$

Pour normaliser $I_{\pm 1}^{\parallel}(\xi, \Omega)$ et $I_{\pm 1}^{\perp}(\xi, \Omega)$, nous utilisons l'intensité de l'ordre 0 lorsque la pompe est absente, c'est-à-dire pour $d_{\Omega}^{\parallel} = 1$, $d_{\Omega}^{\perp} = 0$, $\phi_{\Omega}^{\parallel} = \phi_{\Omega}^{\perp} = 0$, $\alpha(1,0) = 1$, $\beta^{\pm}(1,0) = 0$, $\gamma(0,0) = 0$, $\kappa^{\pm}(0,0) = 0$. Dans ce cas et en considérant les équations (4.17) à (4.20), toutes les intensités non-négligées jusqu'à maintenant s'annulent sauf $I_0(\xi, \Omega) = 2|\tilde{A}(\xi, \Omega)|^2 (1 + \cos(a\xi))$. $I_0(\xi, \Omega)$ est finalement moyennée sur les franges d'interférence, ce qui donne dans l'approximation de l'enveloppe lentement variable :

$$\langle I_0(\Omega) \rangle = 2\langle |\tilde{A}(\Omega)|^2 \rangle. \quad (4.21)$$

Comme cela était prévisible, l'intensité intégrée sur les deux sources est égale à deux fois celle d'une source. Par ailleurs, il apparaît que les expressions de I_0 et I_1 font intervenir uniquement le carré des différentes fonctions de Bessel. C'est pour cette raison que le signe de la phase de la composante perpendiculaire est perdu et que ni le signe de l'angle de rotation, ni le sens de rotation

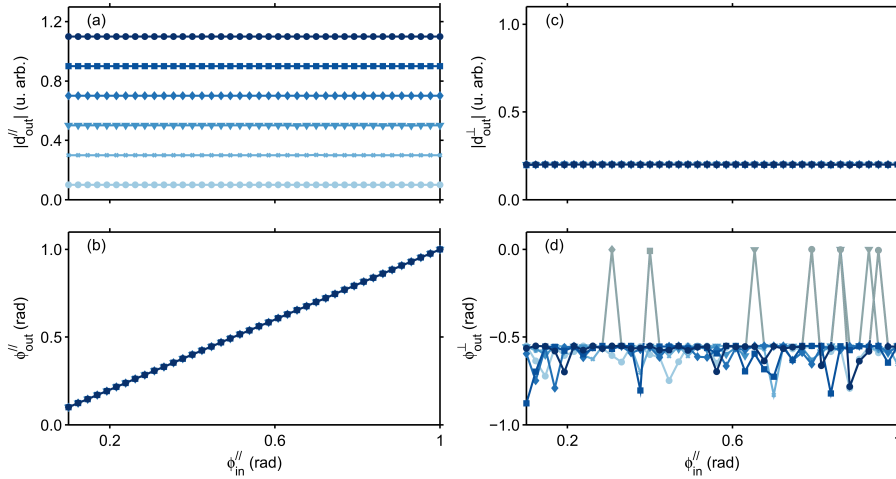


FIGURE 4.6: Illustration du test numérique validant l'algorithme de traitement du signal. Les différentes grandeurs retrouvées par la procédure de minimisation de l'erreur sont représentées en fonction de la phase parallèle initiale (abscisses) et de l'amplitude du dipôle parallèle initial (couleurs et marqueurs). La phase et l'amplitude du dipôle perpendiculaire sont fixes. (a) Amplitude et (b) phase du dipôle parallèle retrouvées. (c) Amplitude et (d) phase du dipôle perpendiculaire retrouvées.

de l'ellipse ne peuvent être retrouvés par ce type de mesure comme cela sera précisé par la suite.

Lorsque la pompe est présente, les contributions parallèles et perpendiculaires s'additionnent de façon incohérente, ce qui donne pour les ordres 0 et 1 normalisés par $\langle I_0(\Omega) \rangle$:

$$\langle I_0(\Omega, \theta) \rangle = \langle I_0^{\parallel}(\Omega, \theta) \rangle + \langle I_0^{\perp}(\Omega, \theta) \rangle = \frac{1}{2} \left[1 + |\alpha(d_{\Omega, \theta}^{\parallel}, \phi_{\Omega, \theta}^{\parallel})|^2 + |\gamma(d_{\Omega, \theta}^{\perp}, \varphi_{\Omega, \theta}^{\perp})|^2 \right]$$

$$\langle I_{\pm 1}(\Omega, \theta) \rangle = \langle I_{\pm 1}^{\parallel}(\Omega, \theta) \rangle + \langle I_{\pm 1}^{\perp}(\Omega, \theta) \rangle = \frac{1}{2} \left[|\beta^{\pm}(d_{\Omega, \theta}^{\parallel}, \phi_{\Omega, \theta}^{\parallel})|^2 + |\kappa^{\pm}(d_{\Omega, \theta}^{\perp}, \varphi_{\Omega, \theta}^{\perp})|^2 \right]$$

L'interfrange visible à l'ordre 0, qui vaut $2\pi/a$, permet d'avoir plusieurs franges à l'intérieur de $\tilde{A}(\xi, \Omega)$, ce qui justifie d'avoir moyenné sur ξ . La phase des franges visibles à l'ordre 0 est donnée par (équation 4.17) :

$$\begin{aligned} \varphi_{obs}(\Omega, \theta) &= -\arg \alpha(d_{\Omega, \theta}^{\parallel}, \phi_{\Omega, \theta}^{\parallel}) \\ &= -\phi_{\Omega, \theta}^{\parallel}/2 - \arctan \left(\frac{d_{\Omega, \theta}^{\parallel} - 1}{d_{\Omega, \theta}^{\parallel} + 1} \cdot \frac{J_1(\phi_{\Omega, \theta}^{\parallel}/2)}{J_0(\phi_{\Omega, \theta}^{\parallel}/2)} \right) \end{aligned} \quad (4.22)$$

en fonction des composantes parallèles et perpendiculaires du dipôle. Le contraste des franges $\Gamma(\Omega, \theta)$ est donné par :

$$\Gamma(\Omega, \theta) = \frac{2|\alpha(d_{\Omega, \theta}^{\parallel}, \phi_{\Omega, \theta}^{\parallel})|}{1 + |\alpha(d_{\Omega, \theta}^{\parallel}, \phi_{\Omega, \theta}^{\parallel})|^2 + |\gamma(d_{\Omega, \theta}^{\perp}, \varphi_{\Omega, \theta}^{\perp})|^2} \quad (4.23)$$

Il est difficile de pousser plus avant le développement de l'expression analytique des grandeurs recherchées ($d_{\Omega, \theta}^{\parallel}$, $\phi_{\Omega, \theta}^{\parallel}$, $d_{\Omega, \theta}^{\perp}$ et $\varphi_{\Omega, \theta}^{\perp}$) en fonction des données expérimentales ($\langle I_0(\Omega, \theta) \rangle$, $\langle I_{\pm 1}(\Omega, \theta) \rangle$, $\varphi_{obs}(\Omega, \theta)$ et $\Gamma(\Omega, \theta)$). Par ailleurs, dans les conditions expérimentales utilisées, $\Gamma(\Omega, \theta)$ est jugée peu fiable et

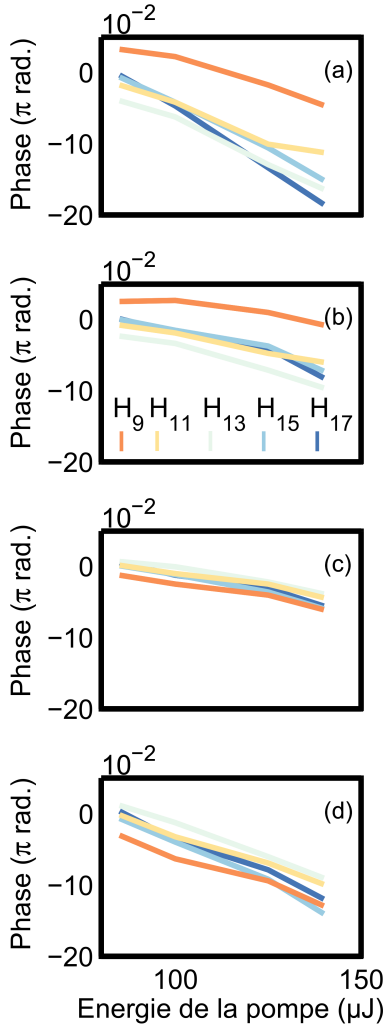


FIGURE 4.7. Evolution de la différence de phase entre l'azote aligné à 0° (a), 30° (b), 60° (c) et 90° (d) et l'azote isotrope avec l'énergie du faisceau de pompe pour H₉ (rouge) à H₁₇ (bleu). Données extraites des mesures de phase par interférométrie à deux sources présentées en figure 4.10.

n'est par conséquent pas pris en compte. Pour surmonter cette difficulté, une procédure de minimisation de la fonction erreur $\varepsilon = w_0\varepsilon_0 + w_1\varepsilon_1 + w_2\varepsilon_2$ est effectuée pour trouver la valeur la plus probable compatible avec le modèle décrit ci-dessus à partir des données expérimentales. L'indice i désigne une des données expérimentales parmi la phase mesurée par interférométrie à deux sources, l'intensité de diffraction à l'ordre 0 et celle à l'ordre 1 et w_i est un coefficient de pondération utilisé pour la procédure de minimisation, correspondant à la valeur moyenne des phases et intensités mesurées expérimentalement. ε_i est la distance suivant la norme \mathcal{L}^2 entre la mesure expérimentale de l'intensité et de la phase et les valeurs prédites par le modèle. La composante orthogonale est fixée à 0 en 0° et 90°. Ce type de procédure est utilisé par les auteurs de Rupenyan et al. [143] et il est donc possible de comparer les résultats en tenant compte ou non de la seconde dimension du réseau ou encore en tenant compte de la phase mesurée par interférométrie à deux sources ou pas. Dans le paragraphe suivant, des simulations numériques sur la procédure de minimisation de ε sont effectuées pour tester cette méthode.

4.2.4 Validation numérique de l'algorithme de traitement du signal

Dans cette section, nous nous intéressons à la convergence de la procédure de minimisation de l'erreur lorsque le réseau transitoire comporte deux composantes orthogonales en polarisation. Rappelons que 4 grandeurs ($d_{\Omega,\theta}^{\parallel}, \phi_{\Omega,\theta}^{\parallel}, d_{\Omega,\theta}^{\perp}$ et $\phi_{\Omega,\theta}^{\perp}$) sont recherchées, mais seulement 3 paramètres ($\langle I_0(\Omega,\theta) \rangle$, $\langle I_{\pm 1}(\Omega,\theta) \rangle$ et $\phi_{obs}(\Omega,\theta)$) sont mesurés. Par ailleurs les relations entre les grandeurs recherchées et mesurées ne sont pas linéaires et les expressions analytiques non-explicites. Par conséquent, plusieurs cas peuvent se présenter, notamment la procédure peut ne pas converger (l'erreur finale est très grande) et/ou converger vers un ensemble de points qui ne sont pas ceux recherchés.

Afin de tester la convergence de la procédure de minimisation de l'erreur, des paramètres d'entrée sont choisis. Pour des raisons pratiques (il est difficile de représenter 4 dimensions), la phase et l'amplitude de la composante perpendiculaire du dipôle d'entrée sont fixées à 0,2 pour l'amplitude (unité normalisée) et 0,55 radians pour la phase. L'amplitude de la composante parallèle varie entre 0,1 et 1,1 (unité normalisée). Sur la figure 4.6, les 6 courbes de différentes couleurs sont associées à 6 valeurs différentes de d_{input}^{\parallel} . La phase de la composante parallèle est également variée entre 0,1 et 1 radian. Les résultats de la figure 4.6 sont représentés en fonction de ϕ_{input}^{\parallel} .

La figure 4.6 présente les 4 grandeurs retrouvées par la procédure de minimisation de l'erreur. Pour tous les couples ($d_{input}^{\parallel}, \phi_{input}^{\parallel}$), l'algorithme retrouve très bien les amplitudes des deux composantes et la phase parallèle d'entrée. En revanche, la phase de la composante perpendiculaire est un peu moins bien retrouvée. Cependant, pour certains couples ($d_{input}^{\parallel}, \phi_{input}^{\parallel}$) l'erreur reste très élevée après la procédure de minimisation. Ces couples correspondent aux points gris dans l'encart (d) de la figure 4.6. Ces points sont à exclure car ils correspondent à des situations pour lesquelles l'algorithme n'a pas convergé. Lorsque l'algorithme converge, l'accord entre la phase d'entrée et la phase retrouvée est acceptable. Notons que ces tests ont été effectués en variant d'autres couples de paramètres d'entrée comme ($d_{input}^{\parallel}, d_{input}^{\perp}$) et ($\phi_{input}^{\parallel}, \phi_{input}^{\perp}$). Des résultats similaires à ceux présentés ici sont alors obtenus quant à la convergence de l'algorithme.

Pour améliorer la convergence de l'algorithme, on pourrait par exemple prendre en compte un quatrième paramètre expérimental comme le contraste des franges d'interférences $\Gamma(\Omega, \theta)$. Toutefois, sans prendre en considération ce quatrième paramètre, nous avons montré ici que la convergence de l'algorithme est relativement bonne et nous pouvons l'utiliser pour la détermination des dipôles moléculaires à partir des données expérimentales.

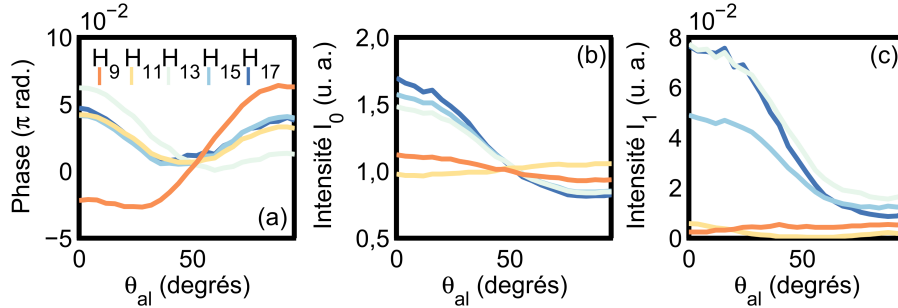


FIGURE 4.8: (a) Phase mesurée par décalage des franges d'interférence $\varphi_{obs}(\Omega, \theta)$ pour H₉ à H₁₇. (b) Intensité de diffraction à l'ordre 0, normalisée par l'intensité de l'échantillon isotrope pour chaque ordre harmonique. (c) Intensité de diffraction à l'ordre 1, normalisée par l'intensité de l'échantillon isotrope pour chaque ordre harmonique.

4.3 Résultats : combinaison de mesures de phase dans l'azote

Expérimentalement la technique HIPSTER a été testée dans l'azote aligné. Pour commencer, l'hypothèse de linéarité de la phase avec le degré d'alignement a été testée en effectuant des mesures de phases pour différentes énergies de pompe, en veillant à ce que celles-ci restent suffisamment faibles pour ne pas dépléter le milieu de génération. Tous les autres paramètres expérimentaux (température du gaz, pression amont, taille du faisceau de pompe au foyer, conditions de génération,...) sont restés identiques. Les résultats pour H₉ à H₁₇ et les angles d'alignement 0°, 30°, 60° et 90° sont présentés en figure 4.7². Pour tous les points de l'espace de phase, l'écart-type entre les données expérimentales et la droite associée par régression linéaire n'excède jamais 33% et le coefficient de corrélation linéaire est toujours supérieur à 0,93. Pour 4 tirages, la probabilité que le coefficient de corrélation soit égal à 0,9 dans le cas d'une mesure expérimentale de points qui ne soient pas situés sur une droite est de 10 % [168]. Ces mesures expérimentales confirment donc, pour des ordres harmoniques plus faibles (H₉ à H₁₇), l'étude théorique présentée dans la note d'informations supplémentaires à l'article [143], selon laquelle la phase de l'émission harmonique (H₁₇ à H₂₇) dans l'azote est linéaire avec le degré d'alignement des molécules.

La figure 4.8 présente l'évolution de (a) la phase mesurée par décalage des franges d'interférence $\varphi_{obs}(\Omega, \theta)$, (b) l'intensité diffractée à l'ordre 0 et (c) l'intensité diffractée à l'ordre 1 avec θ_{al} . Toutes ces grandeurs sont normali-

2. La linéarité est évaluée expérimentalement sur 4 valeurs d'énergie différentes dans le faisceau de pompe (80, 100, 125 et 140 μ J) pour chaque angle d'alignement et chaque ordre harmonique. L'hypothèse que la linéarité de chaque ordre harmonique et de chaque angle d'alignement est indépendante de tous les autres ordres harmoniques et angles d'alignement est retenue, donc seuls 4 points d'évaluation sont disponibles. On aurait aussi pu tester l'hypothèse sur tous les angles et tous les ordres globalement. Eu égard au comportement potentiellement spécifique de la phase pour certains couples (q, θ_{al}) , il nous a paru préférable de la tester séparément sur chaque couple (q, θ_{al}) .

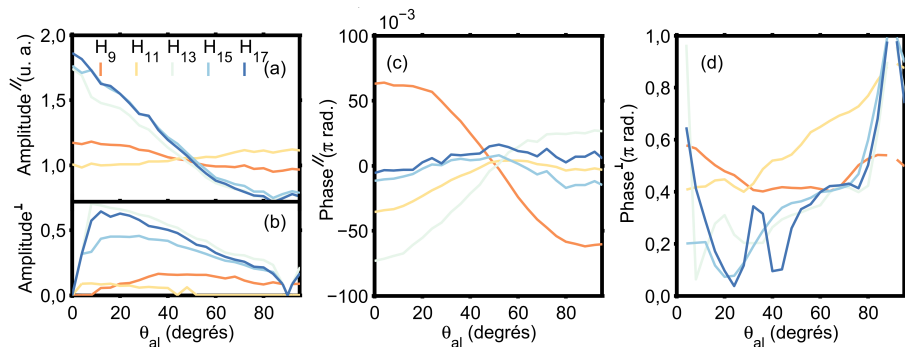


FIGURE 4.9: Grandeurs retrouvées par la procédure de minimisation de la fonction ϵ à partir des données présentées en figure 4.8. (a) Variations de l'amplitude de la composante parallèle à la polarisation du laser de génération pour H_9 à H_{17} en fonction de θ_{al} . (b) Amplitude de la composante perpendiculaire. En 0° et 90° l'amplitude est fixée à 0 pour raison de symétrie. (c) Phase de la composante parallèle divisée par 2. (d) Phase de la composante perpendiculaire. En 0° et 90° , la phase de la composante perpendiculaire n'est pas définie, pour des raisons de symétrie. Pour chaque harmonique, l'amplitude des deux composantes est normalisée par l'amplitude de la composante parallèle de l'émission dans l'échantillon isotrope.

sées par l'émission dans l'échantillon isotrope. Les mesures de phases sont complémentaires de celles présentées au chapitre 2 dans le sens où cette fois ce n'est plus le délai pompe-sonde qui varie, mais l'angle d'alignement des molécules pour un délai pompe-sonde fixé à la demi-période de rotation de l'azote. Si dans les résultats expérimentaux reportés au chapitre 2, la phase de H_{11} présentait un comportement opposé à celle de H_{15} en fonction du délai pompe-sonde, ici le sens de variations de H_{11} est le même que celui de H_{15} avec θ_{al} . En revanche, de 0° à 50° la variation de la phase de H_9 est de signe opposé à celle des autres harmoniques. Par contre, pour ce qui est de l'amplitude, globalement représentée par l'ordre 0 de diffraction, c'est H_{11} qui a un comportement opposé à celui de H_{15} , tandis que H_9 a un comportement similaire à celui de H_{15} . H_9 et H_{11} sont deux harmoniques près du seuil de l'azote et il est possible que le comportement de ces deux harmoniques soit affecté par la proximité du seuil de l'azote, comme l'ont proposé Soifer et al. [160]. Cet effet dépend de l'intensité de génération, comme cela a été observé au cours de cette thèse (données non présentées). Cependant la raison pour laquelle l'effet de la proximité du seuil se fait sentir sur H_9 ou sur H_{11} , sur la phase ou sur l'intensité, n'a pas pu être élucidée jusqu'à maintenant, pas plus que le mécanisme suivant lequel la proximité du seuil affecte la génération d'harmoniques dans cette gamme spectrale.

A partir de ces données, l'analyse incluant un réseau bidimensionnel décrite plus haut est effectuée pour chaque point de l'espace des configurations. La procédure de minimisation de la fonction ϵ permet d'obtenir les résultats présentés en figure 4.9. Sur cette figure sont présentées les variations en fonction de θ_{al} des composantes parallèles (respectivement perpendiculaires) de l'amplitude (a) (resp. (c)) et de la phase (b) (resp. (d)) du champ électrique harmonique par rapport à l'émission dans l'échantillon isotrope. Il est possible de comparer les variations d'amplitudes de la composante parallèle avec d'autres études [71]. Pour les variations d'amplitude de la composante perpendiculaire, la seule référence existante à notre connaissance est donnée par Mairesse et al. [117] pour H_{21} . Dans ce travail, l'amplitude de la composante perpen-

diculaire passe pas un maximum pour $\theta_{al} \simeq 50^\circ$. La figure 4.9 (b) suggère que pour les harmoniques étudiées et dans les conditions expérimentales utilisées ici, ce maximum se trouve plutôt vers $\theta_{al} = 20^\circ$ pour les ordres harmoniques les plus élevés. Zhou et al. [202] présentent l'évolution du rapport entre la composante perpendiculaire et la composante parallèle avec θ_{al} qui présente un maximum à 60° pour H_{17} à H_{23} , alors que la composante parallèle décroît de 0° à 60° dans l'azote. Pour ce qui est de la composante parallèle de la phase, les seuls résultats publiés sont ceux présentés dans cette thèse. L'ordre de grandeur des variations³ peut être comparé avec celui présenté au chapitre 2. Enfin pour ce qui est de la phase de composante perpendiculaire, aucune référence n'est disponible à notre connaissance.

Pour justifier la pertinence de l'analyse en terme de réseau bidimensionnel, on peut, à titre de comparaison, minimiser la fonction ε en fixant $\gamma(d_{\Omega,\theta}^\perp, \varphi_{\Omega,\theta}^\perp)$ et $\kappa(d_{\Omega,\theta}^\perp, \varphi_{\Omega,\theta}^\perp)$ à 0 et en choisissant le coefficient associé à la phase parallèle égal à 0. Les résultats obtenus sur les données testant l'hypothèse de linéarité de la phase avec l'énergie de la pompe sont représentés sur la figure 4.10 en traits pleins, tandis que les résultats obtenus par interférométrie à deux sources sont tracés en pointillés. Ces courbes montrent des désaccords quantitatifs et qualitatifs d'autant plus importants que le degré d'alignement est grand. Par exemple, pour H_{13} (figure 4.10 (c)), il y a un désaccord sur le signe de la courbure de phase autour de 0 degré. Un décalage additionnel a été imposé sur la phase mesurée par interférométrie à deux sources pour que sa valeur moyenne en fonction de θ_{al} soit égale à celle de la phase retrouvée par le réseau transitoire d'alignement, ce qui est un élément de désaccord supplémentaire, puisque les deux mesures ont une référence commune : l'échantillon isotrope. La phase retrouvée par la procédure de minimisation connaît des saturations peu physiques. Enfin, l'erreur une fois minimisée reste beaucoup plus importante avec un réseau mono-dimensionnel (10^{-3}) qu'avec un réseau bidimensionnel (10^{-15}). Ces résultats démontrent que l'analyse proposée par Rupenyan et al. [143] est certainement biaisée et que le recours à un second réseau est absolument nécessaire.

4.4 Conclusions

En conclusion, nous avons introduit dans ce chapitre une nouvelle technique combinant simultanément deux techniques de mesures de phase par hétérodynage : l'interférométrie optique à deux sources décrite au chapitre 2 et l'utilisation d'un réseau transitoire d'excitation. Cette technique, nommée HIPSTER, permet de déterminer la phase et l'amplitude de l'émission harmonique en fonction d'un paramètre d'excitation suivant deux directions de polarisation orthogonales simultanément. A défaut de caractériser complètement l'état de polarisation de la lumière, cette technique révèle la présence d'ellipticité dans l'émission harmonique. Notons ici que le HIPSTER combiné avec une seule loi de Malus donnerait l'état de polarisation de la lumière pour toutes les valeurs du paramètre d'excitation étudiées. En effet, de la même façon qu'une seule trace RABBIT était nécessaire dans la technique CHASSEUR pour relier entre eux les résultats d'une mesure par interférométrie à deux sources (voir chapitre 3), une seule relation de phase entre les deux axes de polarisation doit être mesurée pour relier entre eux les résultats obtenus par

3. Notons ici que la phase retrouvée par la procédure de minimisation est de signe opposée à celle mesurée et environ deux fois plus petite. Cela est en accord avec l'équation 4.22 et résulte de la convention choisie pour définir la phase. Mais cette remarque met surtout en évidence le fait que les résultats obtenus par cette technique dépendent du modèle choisi pour le réseau. Ainsi, cette technique pourrait être améliorée en déterminant expérimentalement la forme du réseau d'excitation, plutôt qu'en utilisant une expression analytique arbitraire.

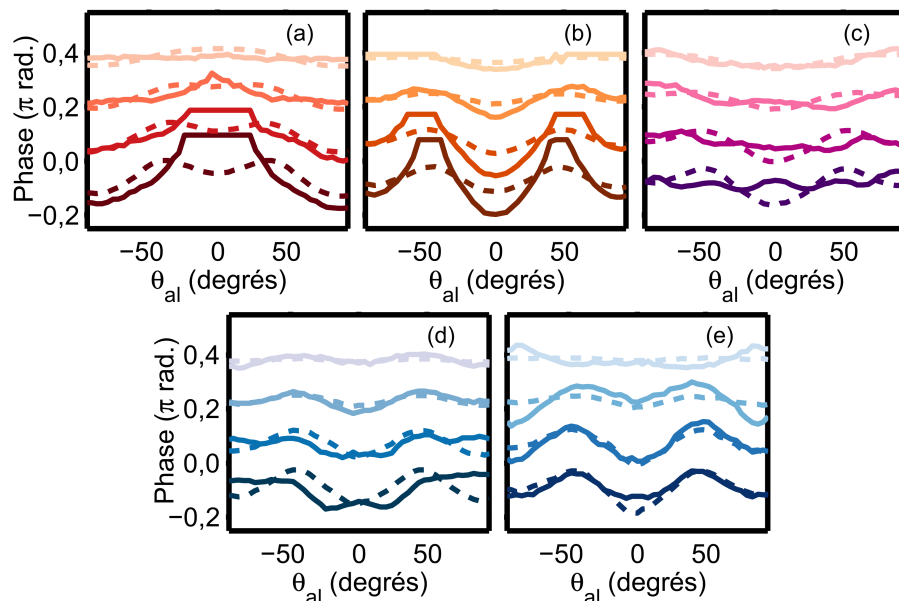


FIGURE 4.10: Comparaison des phases mesurées par interférométrie à deux sources (pointillés) et celles obtenues par l'analyse du réseau transitoire d'alignement avec les hypothèses retenues par Rupenyan et al. [143], c'est-à-dire un réseau de diffraction à une seule dimension. Pour ce faire, la fonction ε est minimisée sans tenir compte des mesures issues de l'interférométrie à deux sources. Chaque encart correspond à une harmonique, de H_9 (a) à H_{17} (e). Pour chaque harmonique, les différentes couleurs correspondent à différentes énergies de pompe, égale à 85, 100, 125 et 140 μJ de haut en bas. Le décalage entre les courbes (y compris une courbe expérimentale et son ajustement) est arbitraire.

la technique HIPSTER. Cette technique présente l'avantage d'être applicable à toutes les sources harmoniques polarisées elliptiquement, d'être achromatique sur une très large gamme spectrale, de ne pas recourir à un polariseur XUV et de ne pas nécessiter de balayage ni de calibration. Parmi les perspectives d'amélioration de la technique, notons que les résultats obtenus dépendent du modèle choisi pour la description du milieu de génération et de la convergence de l'algorithme. Ces deux limites pourraient être dépassées en prenant en compte des paramètres expérimentaux ignorés jusqu'ici comme le contraste des franges ou la forme exacte du réseau transitoire d'excitation.

La combinaison de ces deux techniques de mesure de phase a aussi permis de vérifier la compatibilité des résultats obtenus par les deux méthodes. En ce sens, la modélisation de cette expérience a permis de mettre en lumière la coexistence de deux réseaux d'excitation polarisés suivant des directions orthogonales. La prise en compte de ces deux réseaux permet de réduire l'erreur sur la détermination du dipôle moléculaire de génération, ce qui prouve sa pertinence et le biais présent dans l'étude de Rupenyan et al. [143].

Enfin, cette technique a été testée dans l'azote aligné pour des harmoniques générées près du seuil d'ionisation. Cette étude a permis de valider la faisabilité de ce type d'expérience, mais aussi de confirmer l'inversion des structures d'amplitude en fonction de l'angle d'alignement observée par Soifer et al. [160] dans cette région spectrale. Des inversions de structure ont aussi été observées dans la phase. Les résultats concernant l'état de polarisation de la lumière sont qualitativement comparables à ceux obtenus par d'autres équipes avec une *loi de Malus*.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Depuis quelques années, la spectroscopie harmonique a pris un essor important. Il s'agit, moyennant la mesure de l'émission harmonique générée dans un milieu excité (dynamique rotationnelle, vibrationnelle, dissociation...) d'accéder à la dynamique en champ fort de l'espèce étudiée. Nous avons constaté en introduction que même si le consensus existe sur la nécessité de mesurer le plus précisément possible, les amplitudes et phases de l'émission harmonique sur deux axes de polarisation orthogonaux et sur l'ensemble de l'espace des paramètres pertinents (par exemple le retard d'excitation, l'angle d'alignement, l'énergie d'émission ...), ce programme n'a jusqu'ici été que partiellement suivi. En général, les dispositifs expérimentaux ne permettent qu'un type de mesure. D'autre part, l'espace des paramètres étant grand, les mesures sur tous les paramètres sont en pratique trop longs et impossibles. Devant ce constat, nous nous étions fixé le double objectif de développer des dispositifs permettant de combiner des mesures et de les accélérer. Nous pensons avoir au moins partiellement rempli ces objectifs.

Résumé des résultats principaux

Nous nous sommes d'abord intéressés à des expériences de photoionisation à deux couleurs (XUV et IR) et nous avons détaillé un modèle en champs forts permettant d'interpréter les expériences de mesure de phase spectrale par RABBIT. A partir de ce modèle, nous avons déterminé l'expression analytique de l'amplitude des oscillations observées en balayant le retard entre l'XUV et l'IR d'habillage, ce qui nous a permis d'établir un critère sur l'éclairement d'habillage pour lequel la phase des oscillations à 2ω des pics satellites correspond bien au délai de groupe moyen du train d'impulsions attosecondes. Par ailleurs, nous avons proposé une façon de déterminer l'éclairement d'habillage directement à partir de la trace RABBIT. A partir de cette valeur, nous avons proposé une technique permettant de déterminer le délai de groupe d'un train d'impulsions attosecondes à partir d'une seule valeur de retard entre l'XUV et l'IR. Nous l'avons testée sur une trace RABBIT d'un train d'impulsions attosecondes générées avec un laser de longueur d'onde $2\mu\text{m}$. Une résolution probablement insuffisante du spectromètre nous a cependant empêché de valider définitivement l'approche. Enfin, nous avons présenté une expérience de photoionisation à deux couleurs du DABCO qui met en jeu l'ionisation au-dessus du seuil et l'harmonique 3 du 800 nm. Nous avons développé un dispositif expérimental permettant d'isoler H_3 du reste du spectre de GHOE, tout en gardant une durée inférieure à 100 fs. En balayant le retard entre le faisceau IR et H_3 , nous avons observé des oscillations à 3ω que nous avons attribuées à des interférences quantiques entre l'ionisation au-dessus du seuil et un processus d'ionisation à deux couleurs.

Nous avons ensuite proposé un dispositif utilisant un élément optique de diffraction permettant d'obtenir deux sources de GHOE séparées spatialement et synchronisées temporellement. Par des simulations numériques, nous

avons montré que ce dispositif est adapté à la spectroscopie de phase harmonique. Nous avons pu établir que pour les trajectoires courtes, la phase mesurée en champ lointain est directement reliée à la phase du dipôle microscopique utilisée pour la simulation, à un *éclairage effectif*, proche de l'éclairage pic. L'*éclairage effectif* correspond à une moyenne des intensités de génération pondérées par le nombre de molécules soumises à cette intensité. Nous avons également pu établir l'effet de l'ionisation du milieu sur la phase macroscopique mesurée en champ lointain. Par ailleurs, pour les trajectoires longues, nous avons pu établir que la phase mesurée est en bon accord avec la phase du dipôle microscopique, mais pour un éclairage bien inférieur à la valeur pic. Nous avons ensuite montré expérimentalement la possibilité d'effectuer des expériences de spectroscopie harmonique de phase dans l'azote et le dioxyde de carbone. Nous avons déterminé expérimentalement que l'interféromètre que nous avons développé a une résolution meilleure que $\frac{\lambda}{100}$. Cette grande stabilité permet d'observer des franges bien contrastées dans les trajectoires courtes comme dans les trajectoires longues. Nous avons développé une technique d'analyse des images qui permet de résoudre spatio-spectralement les variations de la phase avec l'angle d'alignement des molécules. Dans le dioxyde de carbone comme dans l'azote, les variations de phase et d'amplitude que nous avons mesurées pour les trajectoires longues sont très différentes de celles obtenues pour les trajectoires courtes. Ces résultats sont en cours de modélisation par le groupe théorique d'O. Smirnova. L'extension des mesures de phase des trajectoires courtes aux trajectoires longues permet d'accroître le nombre d'instants de recombinaison auxquels le milieu de génération est sondé. Par conséquent, ces mesures devraient permettre d'affiner notre compréhension de la GHOE dans les molécules alignées.

Le dispositif d'interférométrie à deux sources que nous avons développé peut être combiné simplement avec des mesures de type RABBIT. Nous avons montré au chapitre 3 que les deux types de mesures de phase sont compatibles et nous avons pu les combiner pour aboutir à une carte de phase bidimensionnelle résolue en angle d'alignement et en énergie de photon, uniquement à une droite prête. Cette dernière inconnue pourrait être levée en mesurant les retards de groupe de façon absolue, par exemple en stabilisant la phase de l'interféromètre RABBIT. Ces cartes de phase sont directement comparables avec celles obtenues à l'aide d'un modèle théorique puisqu'elles sont exemptes de normalisation arbitraire. Par ailleurs, ces mesures de phase ont permis de confirmer l'hypothèse de Haessler et al. [59] selon laquelle, pour un éclairage proche de $1,1 \cdot 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$, la phase des harmoniques 15 et 17 générées dans l'azote dépend peu de l'angle d'alignement des molécules. Cette hypothèse permet de procéder à la reconstruction des orbitales HOMO et HOMO-1 par un procédé tomographique. Nous avons montré que cette reconstruction d'orbitales moléculaires est toujours possible avec les cartes exemptes de référence arbitraire.

Après la comparaison de l'interférométrie optique avec l'interférométrie quantique, nous avons combiné les mesures de phase à deux sources avec un réseau transtoire d'alignement. Nous avons mis en évidence que les résultats obtenus ne sont pas compatibles entre eux. Pour résoudre ce problème, nous avons introduit l'hypothèse d'un réseau à deux composantes de polarisation orthogonales. Les résultats sont alors compatibles et révèlent en partie l'état de polarisation de l'émission harmonique. Nous avons ainsi démontré la possibilité d'effectuer des mesures de polarimétrie résolvant en temps à l'échelle femtoseconde avec un seul tir laser. Par ailleurs, ces mesures donnent accès en un seul balayage à la dépendance de l'intensité, la phase et l'état de polarisation des harmoniques d'ordre élevé avec l'angle d'alignement des molécules. Cette technique est extrêmement prometteuse pour les lasers à faible taux de

répétition.

Perspectives de développement

Parmi les perspectives de développements de la spectroscopie moléculaire harmonique, l'utilisation de sources laser diversifiées est prometteuse. Plusieurs directions sont intéressantes :

- des longueurs d'onde plus grandes, comme celles qui sont disponibles avec le HeTOPAs installé sur le laser PLFA. Cela permet d'atteindre des énergies de recombinaison de plus en plus grandes, mais aussi de sonder le même instant de recombinaison à des énergies différentes. De plus, la possibilité d'accorder la longueur d'onde continuement (entre 1,2 et 2,0 μm avec ce dispositif) ouvre la perspective de scanner finement les résonances et interférences structurales et dynamiques, afin de mieux les étudier.
- des impulsions de sonde plus courtes, comme celles qui peuvent être obtenues avec une porte de polarisation ou en élargissant la bande spectrale [189]. Cela permet de sonder des dynamiques plus rapides, par exemple des vibrations, mais aussi d'accéder au dipôle complet sans avoir besoin de balayer la longueur d'onde de génération.
- des impulsions mises en forme à l'échelle du cycle optique, comme celles du projet *Perfect Wave* [24, 25] (Onde Parfaite). Cela permet de contrôler l'instant de recombinaison pour une énergie donnée.

Ces trois directions reposent d'une part sur des développements technologiques des lasers qui sont aujourd'hui disponibles et d'autre part sur des techniques permettant d'accéder à la phase de l'émission résolue en énergie et en angle d'alignement de façon continue. En ce qui concerne les mesures de phase résolues en énergie, les techniques existent déjà. Il s'agit principalement du FROG-CRAB et de ses déclinaisons, comme le RABBIT. En revanche pour ce qui est des mesures de phase résolue en angle d'alignement, des développements techniques restent à faire. La technique qui semble le plus facile à mettre en œuvre avec de telles impulsions est celle des réseaux transitoires. Cependant, pour couvrir des spectres très larges, il faut que le pas du réseau d'excitation soit très fin, pour que les pics de diffraction soient suffisamment éloignés les uns des autres. Par ailleurs, tant que la forme du réseau n'est pas mesurée expérimentalement, cette technique donne des résultats qui sont très dépendants de la modélisation du réseau. C'est pourquoi il faut aussi envisager la possibilité de mettre en œuvre l'interférométrie à deux sources avec de telles impulsions. Cela conduit à de nouveaux défis techniques. En effet, dès que des impulsions de large bande spectrale ou bien plusieurs couleurs sont utilisées, un seul DOE ne suffit plus à produire deux sources identiques, bien séparées spatialement et synchronisées. Il faut donc imaginer de nouvelles solutions.

Une autre direction de développement envisageable pour la spectroscopie harmonique réside dans les études résolues spatio-spectralement, comme celles que nous avons initiées dans cette thèse en section 2.7.4. Différents dispositifs expérimentaux ont été proposés récemment pour étudier ces couplages comme le *Phare-Atto* [79, 178] ou *Attosecond Lighthouse* ou encore le fenêtrage optique non-colinéaire [64]. Ces techniques permettent de résoudre cycle à cycle la dynamique étudiée. Cela permet donc d'étudier des dynamiques très rapides. Les phénomènes dépendant de l'intensité de génération sont également concernés, tout comme ceux dépendants de la phase entre la porteuse et l'enveloppe (CEP pour *Carrier Envelope Phase*).

Enfin, on peut envisager d'explorer de nouveaux paramètres d'excitation du milieu. Par exemple exciter un paquet d'onde vibrationnel dans des mo-

lécules comme l'azote, l'hexafluorure de soufre, le cyclohexane ou le DABCO doit permettre de mieux comprendre certaines propriétés de ces molécules. Dans le cas de l'azote, la résonance de forme du canal X doit être fortement affectée en énergie, en largeur spectrale et en intensité par la distance internucléaire. Faire varier la distance internucléaire en excitant un paquet d'ondes vibrationnel dans N_2 permettrait donc d'étudier plus en détail le mécanisme de GHOE au voisinage d'une résonance. En particulier, l'électron se recombinaut doit rester dans la barrière de potentiel centrifuge pour quelques centaines d'attosecondes. D'autres paramètres tels que l'orientation des molécules asymétriques (NO, CO, CH_3Cl ,...) sont déjà accessibles [34, 87]. Par ailleurs, des dynamiques attosecondes sont également en jeu lors de dissociations moléculaires [193] et il est envisageable de développer l'imagerie de réactions chimiques grâce au schéma d'auto-sonde [191].

En conclusion, j'espère avoir montré toute la richesse des possibilités ouvertes par la spectroscopie harmonique multi-dimensionnelle et la diversité des problématiques qu'elle permettra d'aborder dans un proche avenir.

UNITÉS ATOMIQUES

Les unités atomiques permettent de simplifier les formules analytiques et rendent les calculs numériques plus faciles à programmer. En unité atomique, les quatre constantes fondamentales que sont la *masse de l'électron au repos*, m_e , la *charge électrique élémentaire*, e , la *constante de Planck réduite*, \hbar , et la *constante de Coulomb*, $1/4\pi\epsilon_0$, sont normalisées :

$$m_e = e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1.$$

Ce qui signifie qu'une unité atomique (u. a.) des quantités suivantes correspond en unités du système international (SI) à :

Moment Angulaire, Action	\hbar	=	$1.05457168 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Masse	m_e	=	$9.109383 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Charge	e	=	$1.60217653 \times 10^{-19} \text{ C}$
Distance	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$	=	$5.29177206 \times 10^{-11} \text{ m} = 0.53 \text{ Å}$
Vitesse	$v_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}$	=	$2.18769126 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$
Moment	$m_e v_B$	=	$1.99285166 \times 10^{-24} \text{ kg m s}^{-1}$
Temps	$\tau_0 = \frac{a_0}{v_B}$	=	$2.41888430 \times 10^{-17} \text{ s} = 24.2 \text{ as}$
Fréquence	τ_0^{-1}	=	$4.13413738 \times 10^{16} \text{ Hz}$
Energie	$E_h = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}$	=	$4.3597442 \times 10^{-18} \text{ J} = 27.2 \text{ eV}$
Champ électrique	$\mathcal{E}_0 = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a_0^2}$	=	$5.14220651 \times 10^{11} \text{ V m}^{-1}$
Intensité	$\frac{1}{2}\epsilon_0 c \mathcal{E}_0^2$	=	$3.5094452 \times 10^{16} \text{ W cm}^{-2}$

REMERCIEMENTS

Je souhaite tout d'abord remercier Philippe Balcou et Christian Bordas, les rapporteurs de ce manuscrit, ainsi que Danielle Dowek, Anne L'Huillier et Jérémie Caillat, à titre d'examineurs du jury, pour l'attention et la bienveillance avec laquelle ils ont relu cette somme aussi «bonne et dense que la bûche aux marrons de papa», d'après Jérémie.

Je tiens à remercier à nouveau Jérémie Caillat qui est le premier à m'avoir mis le pied à l'étrier. Alors étudiant en physique du solide cherchant un laboratoire pour m'accueillir en thèse, j'ai entendu sur France Info à l'heure du petit-déjeuner, qu'une équipe d'expérimentateurs et de théoriciens avait réussi à reconstruire pour la première fois l'image d'une orbitale moléculaire. Le service de presse de l'UPMC m'a alors indiqué le LCPMR où, bien qu'étonné de me voir arriver jusque-là, Jérémie m'a redirigé vers le groupe Attophysique. Pascal Salières et Thierry Ruchon ont alors déroulé leur numéro de recrutement bien rodé. Merci à tous les trois pour m'avoir fait découvrir les harmoniques d'ordre élevé et l'univers de l'attoseconde.

Merci maintenant à mes encadrants qui ont su faire de preuve de patience pour répondre à toutes mes questions. Pascal, Thierry et Bertrand soyez remerciés pour votre gentillesse et votre disponibilité. Plus encore que les manuscrits et les journaux, c'est vous qui m'avez appris tout ce que je sais sur les harmoniques.

Merci encore à Bertrand Carré, Olivier Gobert et Thierry Ruchon qui se sont relayés pour me permettre de mener des expériences jusqu'à des heures indues et m'ont parfois ramené en voiture. A votre suite et lorsque j'ai eu une voiture, j'ai initié le «moyen de transport collectif du groupe attoseconde» pour conduire mes co-thésards à proximité d'une station du RER B pour essayer de donner à d'autres ce que vous m'aviez offert.

Merci à Thierry Auguste pour son aide constante et sa disponibilité. Lui aussi aura passé beaucoup de temps à répondre à mes questions et à rêver d'expériences qui peut-être seront un jour réalisées. Sa grande maîtrise du calembour fait également qu'on en s'ennuie jamais en discutant avec lui.

Merci à Jacqueline Bandura et Véronique Gerecny. Votre dévouement au service du SPAM et votre gentillesse atténue grandement la lourdeur administrative inhérente aux grandes structures comme le CEA.

Merci à Didier Guyader, André Fillon, Marc Billon, Pierre Breger, Sarah Kieffer, Gilles Le Chevallier, Sylvie Jubera, Michel Bougeard et Benjamin Tardivel. Tous dans votre domaine, vous m'avez soutenu en répondant à mes sollicitations de façon rapide et efficace. C'est à votre contact que j'ai découvert l'ampleur des compétences regroupées au SPAM.

Merci à Michel Perdrix, Fabien Lepetit, Olivier Gobert, Delphine Guillaumet et Jean-François Hergott pour avoir préparé tous les jours les lasers LUCA et PELFA. C'est grâce à vous que j'ai pu accumuler un grand nombre de résultats expérimentaux.

Merci à Véronique qui a veillé à ce que le bureau et les parties communes soient toujours propres. Ton autorité naturelle nous a rapidement imposé un rangement trimestriel des bureaux pour le plus grand confort de tout le monde.

Merci à mes co-thésards et postdocs : Zsolt Diveki, Nan Lin, Bastian Manschwetus, Elisabeth English, Emmanouil Skantzakis, Tahir Shaaran, Vincent Gruson, Romain Généaux, Sébastien Wéber, mais aussi David Gauthier, Xunyou Ge, Aura-Inès Gonzalez-Angarita, Fanhui Wang, Julien Samaan, Ana Borta, Mathieu Ducouso, Bianca Iwan, Taï Hoa et Arthur Hardiagon. Les voyages en Crète, à Londres, Berlin, Banff ou Sapporo, les repas hors du centre chez Willem Boutu ou Bastian ou au restaurant, ont été l'occasion de tisser des liens d'amitié, qui ont fait de mon séjour à Saclay un véritable épisode de bonheur.

Merci à Marie Géléoc, Hamed Merdji, Alain Huetz pour leur accueil toujours bienveillant.

Merci aux anciens thésards du groupe atto : Pierre-Marie Paul, Milutin Kovačev, Yann Mairesse, Willem Boutu, Stefan Haessler. Votre exemple et vos conseils m'ont bien servis.

Merci à tous ceux avec qui j'ai pu travaillé dans le cadre de collaborations : Hartmut Ruf, Yann Mairesse, Valérie Blanchet, Amélie Ferré, Charles Handschin, Baptiste Fabre, Arnold Kord, Stefan Haessler, Stephen Schoun, Lionel Poisson, Jadwiga Milkiewicz, Ben Wittaker, Amelle Zaïr, Kevin Veyrinas. Je garde un très bon souvenir de toutes ces rencontres.

Merci à Cécile Reynaud, Philippe Martin, Philippe Balcou, Danielle Doweck, Anne L'Huillier, Lou DiMauro et Pierre Agostini pour m'avoir permis de travailler dans leur laboratoire respectif.

Merci au groupe des théoriciens composé d'Alfred Maquet, Richard Taïeb, Jérémie Caillat, Cécilia Giovanni-Teixeira, Roland Guichard, François Risoud et Camille Lévêque avec lesquels j'ai interagi pendant les trois dernières années. Ce fut un grand plaisir et une belle opportunité de pouvoir discuter avec vous.

Merci à mes amis Guillaume, Stéphane, Christophe, Elise, Pierre, Benjamin, Olivier B., Olivier L., Magda, Liang, Valérie, Hubert, Pierre-Henri pour l'affection dont vous m'avez entouré depuis longtemps.

Enfin merci à ma famille. Merci pour votre aide dans l'organisation de ma soutenance et surtout merci de m'avoir offert un cadre de travail aussi favorable pendant toutes ces années.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Agostini P, Fabre F, Mainfray G, Petite G, and Rahman NK. *Free-Free Transitions Following Six-Photon Ionization of Xenon Atoms*. Phys. Rev. Lett. **42**, 1127 (1979). Cité page 32
- [2] Allard B, Plisson T, Holzmann M, Salomon G, Aspect A, Bouyer P, and Bourdel T. *Effect of disorder close to the superfluid transition in a two-dimensional bose gas*. Phys. Rev. A **85**, 033602 (2012). Cité page 43
- [3] Antoine P, L’Huillier A, and Lewenstein M. *Attosecond Pulse Trains Using High-Order Harmonics*. Phys. Rev. Lett. **77**, 1234 (1996). 4 citations pages 1, 15, 46, et 60
- [4] Antoine P, L’Huillier A, Lewenstein M, Salières P, and Carré B. *Theory of high-order harmonic generation by an elliptically polarized laser field*. Phys. Rev. A **53**, 1725 (1996). 2 citations pages 46 et 105
- [5] Antoine P, Carré B, L’Huillier A, and Lewenstein M. *Polarization of high-order harmonics*. Phys. Rev. A **55**, 1314–1324 (1997). 2 citations pages 105 et 106
- [6] Austin DR, Witting T, Arrell CA, Frank F, Wyatt AS, Marangos JP, Tisch JW, and Walmsley IA. *Lateral shearing interferometry of high-harmonic wavefronts*. Optics letters **36**, 1746–1748 (2011). Cité page 41
- [7] Averbukh V, Alon OE, and Moiseyev N. *Crossed-beam experiment : high-order harmonic generation and dynamical symmetry*. Phys. Rev. A **60**, 2585–2586 (1999). Cité page 106
- [8] Baker S, Robinson J, Lein M, Chirila C, Torres R, Bandulet H, Comtois D, Kieffer J, Villeneuve D, Tisch J, et al. *Dynamic two-center interference in high-order harmonic generation from molecules with attosecond nuclear motion*. Phys. Rev. Lett. **101**, 053901–1 (2008). Cité page 72
- [9] Balcou P, Salieres P, L’Huillier A, and Lewenstein M. *Generalized phase-matching conditions for high harmonics : The role of field-gradient forces*. Phys. Rev. A **55**, 3204–3210 (1997). 6 citations pages 6, 45, 51, 54, 60, et 102
- [10] Baltuška A, Fuji T, and Kobayashi T. *Visible pulse compression to 4 fs by optical parametric amplification and programmable dispersion control*. Opt. Lett. **27**, 306 (2002). Cité page 19
- [11] Bartels RA, Paul A, Green H, Kapteyn HC, Murnane MM, Backus S, Christov IP, Liu Y, Attwood D, and Jacobsen C. *Generation of Spatially Coherent Light at Extreme Ultraviolet Wavelengths*. Science **297**, 376 (2002). Cité page 1
- [12] Baumgartner R and Byer R. *Optical parametric amplification*. Quantum Electronics, IEEE Journal of **15**, 432–444 (1979). Cité page 19
- [13] Becker W, Chichkov BN, and Wellegehausen B. *Schemes for the generation of circularly polarized high-order harmonics by two-color mixing*. Phys. Rev. A **60**, 1721–1722 (1999). Cité page 106
- [14] Bellini M, Lyngå C, Tozzi A, Gaarde M, Hänsch T, L’Huillier A, and Wahlström CG. *Temporal coherence of ultrashort high-order harmonic pulses*. Phys. Rev. Lett. **81**, 297 (1998). 3 citations pages 39, 40, et 66
- [15] Bertrand JB, Wörner HJ, Hockett P, Villeneuve DM, and Corkum PB. *Revealing the cooper minimum of n_2 by molecular frame high-harmonic spectroscopy*. Phys. Rev. Lett. **109**, 143001 (2012). Cité page 11
- [16] Billaud P, Géléoc M, Picard YJ, Veyrinas K, Hergott JF, Poullain SM, Breger P, Ruchon T, Roulliay M, Delmotte F, Lepetit F, Huetz A, Carré B, and Dowek D. *Molecular frame photoemission*. J. Phys. B **45**, 194013 (2012). Cité page 33
- [17] Boguslavskiy AE, Schuurman MS, Townsend D, and Stolow A. *Non-born–oppenheimer wavepacket dynamics in polyatomic molecules : vibrations at conical intersections in dabco*. Faraday Discussions **150**, 419–438 (2011). Cité page 32

- [18] Bourassin-Bouchet C, Diveki Z, de Rossi S, English E, Meltchakov E, Gobert O, Guénot D, Carré B, Delmotte F, Salières P, and Ruchon T. *Control of the attosecond synchronization of xuv radiation with phase-optimized mirrors*. Opt Express **19**, 3809–3817 (2011).
2 citations pages 16 et 33
- [19] Bourassin-Bouchet C, de Rossi S, Wang J, Meltchakov E, Giglia A, Mahne N, Nannarone S, and Delmotte F. *Shaping of single-cycle sub-50-attosecond pulses with multilayer mirrors*. New Journal of Physics **14**, 023040 (2012).
Cité page 33
- [20] Boutu W, Haessler S, Merdji H, Breger P, Waters G, Stankiewicz M, Frasinski LJ, Taieb R, Caillat J, Maquet A, Monchicourt P, Carré B, and Salières P. *Coherent control of attosecond emission from aligned molecules*. Nat. Phys. **4**, 545–549 (2008).
9 citations pages 6, 7, 10, 11, 18, 68, 81, 82, et 83
- [21] Budil KS, Salières P, L’Huillier A, Ditmire T, and Perry MD. *Influence of ellipticity on harmonic generation*. Phys. Rev. A **48**, R3437 (1993).
Cité page 105
- [22] Caillat J, Maquet A, Haessler S, Fabre B, Ruchon T, Salières P, Mairesse Y, and Taieb R. *Attosecond resolved electron release in two-color near-threshold photoionization of n-2*. Phys. Rev. Lett. **106**, 093002 (2011).
2 citations pages 17 et 26
- [23] CEMOX. CEMOX est une plateforme de la fédération LUMAT, voir <http://www.cemox.u-psud.fr>, (2008).
Cité page 33
- [24] Chipperfield L, Robinson J, Tisch J, and Marangos J. *Ideal waveform to generate the maximum possible electron recollision energy for any given oscillation period*. Phys. Rev. Lett. **102**, 063003 (2009).
Cité page 119
- [25] Chipperfield LE, Tisch JW, and Marangos JP. *Derivation of the perfect wave for optimising the strong-field driven electron recollision energy*. J. Mod. Opt. **57**, 992–998 (2010).
Cité page 119
- [26] Chirla RC. *Attosecond Pulse Generation and Characterization*. PhD thesis, The Ohio State University, (2011).
Cité page 26
- [27] Cohen-Tannoudji C, Diu B, and Laloë F. *Mécanique quantique Tome 1*. Hermann (1977).
Cité page 2
- [28] Corkum PB. *Plasma perspective on strong-field multiphoton ionization*. Phys. Rev. Lett. **71**, 1994 (1993).
3 citations pages 2, 16, et 106
- [29] Cormier E, Walmsley IA, Kosik EM, Wyatt AS, Corner L, and DiMauro LF. *Self-Referencing, Spectrally, or Spatially Encoded Spectral Interferometry for the Complete Characterization of Attosecond Electromagnetic Pulses*. Phys. Rev. Lett. **94**, 033905 (2005).
Cité page 15
- [30] Cryan JP, Glowina JM, Andreasson J, Belkacem A, Berrah N, Blaga CI, Bostedt C, Bozek J, Buth C, DiMauro LF, Fang L, Gessner O, Guehr M, Hajdu J, Hertlein MP, Hoener M, Kornilov O, Marangos JP, March AM, McFarland BK, Merdji H, Petrovic VS, Raman C, Ray D, Reis D, Tarantelli F, Trigo M, White JL, White W, Young L, Bucksbaum PH, and Coffee RN. *Auger electron angular distribution of double core-hole states in the molecular reference frame*. Phys. Rev. Lett. **105**, 083004 (2010).
Cité page 9
- [31] Dahlström JM, Fordell T, Mansten E, Ruchon T, Swoboda M, Klunder K, Gisselbrecht M, L’Huillier A, and Mauritsson J. *Atomic and macroscopic measurements of attosecond pulse trains*. Phys. Rev. A **80** :033836 (2009).
2 citations pages 16 et 17
- [32] Dahlström JM, L’Huillier A, and Mauritsson J. *Quantum mechanical approach to probing the birth of attosecond pulses using a two-colour field*. J. Phys. B **44** :095602 (2011).
Cité page 17
- [33] Davis TA. *Algorithm 915, suitesparseqr : Multifrontal multithreaded rank-revealing sparse qr factorization*. ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS) **38**, 8 (2011).
Cité page 96
- [34] De S, Znakovskaya I, Ray D, Anis F, Johnson NG, Bocharova I, Magrakvelidze M, Esry B, Cocke C, Litvinyuk I, et al. *Field-free orientation of co molecules by femtosecond two-color laser fields*. Phys. Rev. Lett. **103**, 153002 (2009).
Cité page 120
- [35] Dehmer JL, Dill D, and Wallace S. *Shape-resonance-enhanced nuclear-motion effects in molecular photoionization*. Phys. Rev. Lett. **43**, 1005–1008 (1979).
Cité page 75
- [36] Delmotte F, Ravet MF, Bridou F, Varnière F, Zeitoun P, Hubert S, Vanbostal L, and Soullie G. *X-ray-ultraviolet beam splitters for the michelson interferometer*. Appl. Opt. **41**, 5905–5912 (2002).
Cité page 39
- [37] Déroff LL, Salières P, Carré B, Joyeux D, and Phalippou D. *Measurement of the degree of spatial coherence of high-order harmonics using a Fresnel-mirror interferometer*. Phys. Rev. A **61**, 043802 (2000).
Cité page 1

- [38] Dinu LC, Muller HG, Kazamias S, Mullot G, Augé F, Balcou P, Paul PM, Kovačev M, Breger P, and Agostini P. *Measurement of the Subcycle Timing of Attosecond XUV Bursts in High-Harmonic Generation*. Phys. Rev. Lett. **91**, 063901 (2003). 2 citations pages 19 et 89
- [39] Diveki Z, Camper A, Haessler S, Auguste T, Ruchon T, Carré B, Salières P, Guichard R, Caillat J, Maquet A, and Taïeb R. *Spectrally resolved multi-channel contributions to the harmonic emission in n 2*. New J Phys **14**, 023062 (2012). 3 citations pages 72, 74, et 75
- [40] Dobosz S, Stabile H, Tortora A, Monot P, Reau F, Bougeard M, Merdji H, Carré B, Martin P, Joyeux D, Phalippou D, Delmotte F, Gautier J, and Mercier R. *Internal frequency conversion extreme ultraviolet interferometer using mutual coherence properties of two high-order-harmonic sources*. Rev Sci Instrum **80**, 113102 (2009). 4 citations pages 41, 54, 86, et 87
- [41] Dooley PW, Litvinyuk IV, Lee KE, Rayner DM, Spanner M, Villeneuve DM, and Corkum PB. *Direct imaging of rotational wave-packet dynamics of diatomic molecules*. Phys. Rev. A **68**, 023406 (2003). Cité page 66
- [42] Doweck D, Lebech M, Houver JC, and Lucchese RR. *Circular dichroism in molecular frame photoemission*. Molecular Physics **105**, 1757–1768 (2007). Cité page 102
- [43] Duoandikoetxea J. *The hilbert transform and hermite functions : A real variable proof of the l2-isometry*. Journal of Mathematical Analysis and Applications **347**, 592–596 (2008). Cité page 44
- [44] Fabre F, Petite G, Agostini P, and Clement M. *Multiphoton above-threshold ionisation of xenon at 0.53 and 1.06 microns*. J. Phys. B **15**, 1353 (1982). Cité page 32
- [45] Farkas G and Tóth C. *Proposal for attosecond light pulse generation using laser induced multiple-harmonic conversion processes in rare gases*. Phys. Lett. A **168**, 447 (1992). 2 citations pages 1 et 15
- [46] Farrell J, McFarland B, Gühr M, and Bucksbaum P. *Relation of high harmonic spectra to electronic structure in N₂*. Chem. Phys. **366**, 15–21 (2009). Cité page 66
- [47] Ferray M, L’Huillier A, Li XF, Mainfray G, and Manus C. *Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases*. J. Phys. B **21**, L31 (1988). Cité page 1
- [48] Gabor D. *Theory of communication. part 1 : The analysis of information*. Electrical Engineers-Part III : Radio and Communication Engineering, Journal of the Institution of **93**, 429–441 (1946). Cité page 64
- [49] Gauthier D. *Imagerie nanométrique ultra-rapide par diffraction cohérente de rayonnement extrême-UUV produit par génération d’harmoniques d’ordre élevé*. These, Université Paris Sud - Paris XI, (2012). URL <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00734344>. Cité page 57
- [50] Ghiglia DC and Pritt MD. *Two-dimensional phase unwrapping : theory, algorithms, and software*. Wiley New York (1998). Cité page 44
- [51] Gonohe N, Yatsuda N, Mikami N, and Ito M. *One-photon and Two-photon Electronic Spectra of Two Caged Amines*. Bull. of the Chem. Soc. of Japan **55**, 2796–2802 (1982). Cité page 35
- [52] Goulielmakis E, Uiberacker M, Kienberger R, Baltuska A, Yakovlev V, Scrinzi A, Westerwalbesloh T, Kleineberg U, Heinzmann U, Drescher M, and Krausz F. *Direct Measurement of Light Waves*. Science **305**, 1267 (2004). Cité page 16
- [53] Goulielmakis E, Loh ZH, Wirth A, Santra R, Rohringer N, Yakovlev VS, Zherebtsov S, Pfeiffer T, Azzeer AM, Kling MF, et al. *Real-time observation of valence electron motion*. Nature **466**, 739–743 (2010). Cité page 2
- [54] Grossmann A and Morlet J. *Decomposition of hardy functions into square integrable wavelets of constant shape*. SIAM journal on mathematical analysis **15**, 723–736 (1984). Cité page 64
- [55] Guénot D, Klünder K, Arnold CL, Kroon D, Dahlström JM, Miranda M, Fordell T, Gisselbrecht M, Johnsson P, Mauritsson J, Lindroth E, Maquet A, Taïeb R, L’Huillier A, and Kheifets AS. *Photoemission-time-delay measurements and calculations close to the 3s-ionization-cross-section minimum in ar*. Phys. Rev. A **85**, 053424 (2012). 3 citations pages 2, 17, et 26
- [56] Guyétand O, Gisselbrecht M, Huetz A, Agostini P, Taïeb R, Maquet A, Carré B, Breger P, Gobert O, Garzella D, Hergott JF, Tcherbakoff O, Merdji H, Bougeard M, Rottke H, Böttcher M, Ansari Z, and Antoine P. *Evolution of angular distributions in two-colour, few-photon ionization of helium*. J. Phys. B **41**, 051002 (6pp) (2008). Cité page 18
- [57] Haessler S, Boutu W, Stankiewicz M, Frasinski L, Weber S, Caillat J, T Taïeb R, Maquet A, Breger P, Monchicourt P, et al. *Attosecond chirp-encoded dynamics of light nuclei*. J. Phys. B **42**, 134002 (2009). Cité page 72

- [58] Haessler S, Fabre B, Higuët J, Caillat J, Ruchon T, Breger P, Carré B, Constant E, Maquet A, Mevel E, Salières P, Taïeb R, and Mairesse Y. *Phase-resolved attosecond near-threshold photoionization of molecular nitrogen*. Phys. Rev. A **80**, 011404 (2009). 3 citations pages 2, 17, et 26
- [59] Haessler S, Caillat J, Boutu W, Giovanetti-Teixeira C, Ruchon T, Auguste T, Diveki Z, Breger P, Maquet A, Carré B, Taïeb R, and Salières P. *Attosecond imaging of molecular electronic wavepackets*. Nat. Phys. **6**, 200–206 (2010). 15 citations pages 6, 7, 10, 11, 12, 72, 75, 81, 82, 83, 88, 90, 91, 95, et 118
- [60] Haessler S, Strelkov V, Bom LBE, Khokhlova M, Gobert O, Hergott JF, Lepetit F, Perdrix M, Ozaki T, and Salières P. *Phase distortions of attosecond pulses produced by resonance-enhanced high harmonic generation*. New J. Phys. **15**, 013051 (2013). 2 citations pages 16 et 18
- [61] Hayes B. *Computing science : How to avoid yourself*. American Scientist **86**, 314–319 (1998). Cité page 97
- [62] Hentschel M, Kienberger R, Spielmann C, Reider GA, Milosevic N, Brabec T, Corkum P, HeinzmannßU, Drescher M, and Krausz F. *Attosecond metrology*. Nature **414**, 509 (2001). 2 citations pages 1 et 15
- [63] Hergott JF. *Optimisation de la génération d'harmoniques d'ordre élevé et application à l'interférométrie UVX résolue en temps*. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI, (2001). Cité page 35
- [64] Heyl CM, Rading L, Brizuela F, Rudawski P, Kim B, Arnold, C. L. Johnsson P, Mauritsson J, and L'Huillier A. *Noncollinear Optical Gating - A Novel Scheme for Single Attosecond Pulse Generation*. In *Attosecond Physics Conference*, (2013). Cité page 119
- [65] Higuët J, Ruf H, Thiré N, Cireasa R, Constant E, Cormier E, Descamps D, Mével E, Petit S, Pons B, et al. *High-order harmonic spectroscopy of the cooper minimum in argon : Experimental and theoretical study*. Phys. Rev. A **83**, 053401 (2011). 2 citations pages 50 et 67
- [66] Holland D, MacDonald M, Baltzer P, Karlsson L, Lundqvist M, Wannberg B, and Von Niesen W. *An experimental and theoretical study of the valence shell photoelectron spectrum of sulphur hexafluoride*. Chemical Physics **192**, 333–353 (1995). Cité page 76
- [67] Holland DMP, Shaw DA, Hopkirk A, MacDonald MA, and McSweeney SM. *A study of the absolute photoabsorption cross section and the photoionization quantum efficiency of sulphur hexafluoride from the ionization threshold to 420 a*. J. Phys. B **25**, 4823 (1992). Cité page 76
- [68] Iaconis C and Walmsley IA. *Spectral phase interferometry for direct electric field reconstruction of ultrashort optical pulses*. Opt. Lett. **23**, 792 (1998). Cité page 15
- [69] Iizuka K. *Engineering optics*, volume 10. Springer (2008). Cité page 44
- [70] Itatani J, Quéré F, Yudin GL, Ivanov MY, Krausz F, and Corkum PB. *Attosecond Streak Camera*. Phys. Rev. Lett. **88**, 173903 (2002). Cité page 16
- [71] Itatani J, Levesque J, Zeidler D, Niikura H, Pépin H, Kieffer JC, Corkum PB, and Villeneuve DM. *Tomographic imaging of molecular orbitals*. Nature **432**, 867 (2004). 5 citations pages 6, 10, 90, 91, et 114
- [72] Itatani J, Zeidler D, Levesque J, Spanner M, Villeneuve D, and Corkum P. *Controlling high harmonic generation with molecular wave packets*. Phys. Rev. Lett. **94**, 123902 (2005). 2 citations pages 6 et 66
- [73] Jin C, Bertrand JB, Lucchese R, Wörner H, Corkum PB, Villeneuve D, Le AT, and Lin C. *Intensity dependence of multiple orbital contributions and shape resonance in high-order harmonic generation of aligned n_2 molecules*. Phys. Rev. A **85**, 013405 (2012). 2 citations pages 11 et 55
- [74] Kanai T, Minemoto S, and Sakai H. *Quantum interference during high-order harmonic generation from aligned molecules*. Nature **435**, 470 (2005). 2 citations pages 10 et 66
- [75] Kazamias S and Balcou P. *Intrinsic chirp of attosecond pulses : Single-atom model versus experiment*. Phys. Rev. A **69**, 063416 (2004). Cité page 16
- [76] Keldysh LV. *Ionization in the Field of a Strong Electromagnetic Wave*. Sov. Phys. JETP **20**, 1307 (1965). Cité page 21
- [77] Kienberger R, Hentschel M, Uiberacker M, Spielmann C, Kitzler M, Scrinzi A, Wieland M, Westerwalbesloh T, Kleineberg U, Heinzmann U, Drescher M, and Krausz F. *Steering Attosecond Electron Wave Packets with Light*. Science **297**, 1144 (2002). Cité page 16
- [78] Kim KT, Ko DH, Park J, Tosa V, and Nam CH. *Complete temporal reconstruction of attosecond high-harmonic pulse trains*. New Journal of Physics **12**, 083019 (2010). Cité page 16

- [79] Kim KT, Zhang C, Ruchon T, Hergott JF, Auguste T, Villeneuve DM, Corkum PB, and Quéré F. *Photonic streaking of attosecond pulse trains*. NAT PHOTONICS **Accepted** (2013).
Cité page 119
- [80] Kita T, Harada T, Nakano N, and Kuroda H. *Mechanically ruled aberration-corrected concave gratings for a flat-field grazing-incidence spectrograph*. Applied Optics **22**, 512–513 (1983).
2 citations pages 57 et 59
- [81] Kitzler M, Milosevic N, Scrinzi A, and Brabec T. *Quantum Theory of Attosecond XUV Pulse Measurement by Laser Dressed Photoionization*. Phys. Rev. Lett. **88**, 173904 (2002).
2 citations pages 21 et 22
- [82] Klünder K, Dahlström JM, Gisselbrecht M, Fordell T, Swoboda M, Guénot D, Johnsson P, Caillat J, Mauritsson J, Maquet A, Taieb R, and L’Huillier A. *Probing single-photon ionization on the attosecond time scale*. Phys. Rev. Lett. **106** :143002 (2011).
3 citations pages 2, 17, et 26
- [83] Korsch HJ, Klumpp A, and Witthaut D. *On two-dimensional besell functions*. J. Phys. A. **39**, 14947–14964 (2006).
Cité page 22
- [84] Koskulics J, Englehardt S, Long S, Hu Y, and Stamnes K. *Method of surface topography retrieval by direct solution of sparse weighted seminormal equations*. Opt. Express **20**, 1714–1726 (2012).
Cité page 92
- [85] Kovacev M, Mariesse Y, Priori E, Merdji H, Tcherbakoff O, Monchieourt P, Breger P, Mevel E, Constant E, Salieres P, Carre B, and Agostini P. *Temporal confinement of harmonic emission by polarization gating*. Eur. Phys. J. D **26**, 79 (2003).
Cité page 106
- [86] Kova  ev M, Fomichev SV, Priori E, Mairesse Y, Merdji H, Monchicourt P, Breger P, Norin J, Persson A, L’Huillier A, Wahlstrom CG, Carre B, and Salieres P. *Extreme ultraviolet fourier-transform spectroscopy with high order harmonics*. Phys. Rev. Lett. **95**, 223903 (2005).
Cité page 41
- [87] Kraus P, Baykusheva D, and Wörner H. *Field-free molecular orientation with a bipulse scheme probed by high-harmonic spectroscopy*. arXiv preprint arXiv :1311.3923 (2013). Cité page 120
- [88] Kraushaar R. *A diffraction grating interferometer*. JOSA **40**, 480–480 (1950). Cité page 42
- [89] Kruse JE, Tzallas P, Skantzakis E, Kalpouzos C, Tsakiris GD, and Charalambidis D. *Inconsistencies between two attosecond pulse metrology methods : A comparative study*. Phys. Rev. A **82**, 021402 (2010).
Cité page 16
- [90] Le AT, Lucchese R, Tonzani S, Morishita T, and Lin C. *Quantitative rescattering theory for high-order harmonic generation from molecules*. Phys. Rev. A **80**, 013401 (2009). Cité page 11
- [91] Le AT, Lucchese RR, Lee MT, and Lin CD. *Probing molecular frame photoionization via laser generated high-order harmonics from aligned molecules*. Phys. Rev. Lett. **102** :203001 (2009).
Cité page 69
- [92] Le VH, Le AT, Xie RH, and Lin CD. *Theoretical analysis of dynamic chemical imaging with lasers using high-order harmonic generation*. Phys. Rev. A **76** :013414 (2007). Cité page 55
- [93] Lee KF, Litvinyuk IV, Dooley PW, Spanner M, Villeneuve DM, and Corkum PB. *Two-pulse alignment of molecules*. J. Phys. B **37**, L43 (2004). Cité page 66
- [94] Lein M. *Attosecond Probing of Vibrational Dynamics with High-Harmonic Generation*. Phys. Rev. Lett. **94**, 053004 (2005).
2 citations pages 6 et 55
- [95] Lein M and Chirila C. *Signatures of molecular structure and dynamics in high-order harmonic generation*. In Lin SH, Villaeys AA, and Fujimura Y, editors, *Advances in Multi-photon Processes and Spectroscopy*, volume 18. World Scientific Publishing Co., (2008).
Cité page 67
- [96] Lein M, Hay N, Velotta R, Marangos J, and Knight P. *Interference effects in high-order harmonic generation with molecules*. Phys. Rev. A **66**, 023805 (2002). Cité page 2
- [97] Lein M, Hay N, Velotta R, Marangos JP, and Knight P. *Role of the intramolecular phase in high-harmonic generation*. Phys. Rev. Lett. **88**, 183903 (2002). 2 citations pages 11 et 68
- [98] Levesque J, Mairesse Y, Dudovich N, Pepin H, Kieffer JC, Corkum PB, and Villeneuve DM. *Polarization state of high-order harmonic emission from aligned molecules*. Phys. Rev. Lett. **99** : 243001 (2007).
6 citations pages 6, 11, 66, 68, 103, et 106
- [99] Lewenstein M, Balcou P, Ivanov M, L’Huillier A, and Corkum PB. *Theory of high-order harmonic generation by low-frequency laser fields*. Phys. Rev. A **49**, 2117 (1994).
5 citations pages 3, 4, 16, 48, et 106

- [100] L'Huillier A, Balcou P, Candel S, Schafer KJ, and Kulander KC. *Calculations of high-order harmonic-generation processes in xenon at 1064 nm*. Phys. Rev. A **46**, 2778–2790 (1992).
2 citations pages 46 et 47
- [101] Lin CD, Le AT, Chen Z, Morishita T, and Lucchese R. *Strong-field rescattering physics—self-imaging of a molecule by its own electrons*. J. Phys. B **43**, 122001 (2010).
Cité page 55
- [102] Liśkiewicz M, Ogihara M, and Toda S. *The complexity of counting self-avoiding walks in sub-graphs of two-dimensional grids and hypercubes*. Theoretical Computer Science **304**, 129–156 (2003).
Cité page 97
- [103] Litvinyuk I, Légaré F, Dooley P, Villeneuve D, Corkum PB, Zanghellini J, Pegarkov A, Fabian C, and Brabec T. *Shakeup Excitation during Optical Tunnel Ionization*. Phys. Rev. Lett. **94**, 033003 (2005).
Cité page 67
- [104] Litvinyuk IV, Lee KF, Dooley PW, Rayner DM, Villeneuve DM, and Corkum PB. *Alignment-dependent strong field ionization of molecules*. Phys. Rev. Lett. **90**, 233003 (2003).
Cité page 9
- [105] Loch RA, Dubrouil A, Sobierajski R, Descamps D, Fabre B, Lidon P, van de Kruijs RWE, Boekhout F, Gullikson E, Gaudin J, Louis E, Bijkerk F, Mével E, Petit S, Constant E, and Mairesse Y. *Phase characterization of the reflection on an extreme uv multilayer : comparison between attosecond metrology and standing wave measurements*. Opt. Lett. **36**, 3386–3388 (2011).
Cité page 18
- [106] Lock R, Ramakrishna S, Zhou X, Kapteyn H, Murnane M, and Seideman T. *Extracting continuum electron dynamics from high harmonic emission from molecules*. Phys. Rev. Lett. **108**, 133901 (2012).
2 citations pages 67 et 68
- [107] Lock RM, Zhou X, Li W, Murnane MM, and Kapteyn HC. *Measuring the intensity and phase of high-order harmonic emission from aligned molecules*. Chem. Phys. **366**, 22 – 32 (2009).
9 citations pages 7, 11, 12, 42, 68, 69, 72, 82, et 88
- [108] Long S, Becker W, and McIver JK. *Model calculations of polarization-dependent two-color high-harmonic generation*. Phys. Rev. A **52**, 2262–2278 (1995).
Cité page 106
- [109] Lopez-Martens R, Varjù K, Johnsson P, Mauritsson J, Mairesse Y, Salières P, Gaarde MB, Schafer KJ, Persson A, Svanberg S, Wahlstrom CG, and L'Huillier A. *Amplitude and phase control of attosecond light pulses*. Phys. Rev. Lett. **94** :033001 (2005).
2 citations pages 16 et 33
- [110] Lucchese RR, Raseev G, and McKoy V. *Studies of differential and total photoionization cross sections of molecular nitrogen*. Phys. Rev. A **25**, 2572–2587 (1982).
3 citations pages 72, 74, et 75
- [111] Lyngå C, L'Huillier A, and Wahlström C. *High-order harmonic generation in molecular gases*. J. Phys. B **29**, 3293 (1996).
Cité page 62
- [112] Mairesse Y. *Génération et caractérisation d'impulsions attosecondes*. PhD thesis, Université Paris Sud - Paris XI, (2005).
2 citations pages 3 et 4
- [113] Mairesse Y and Quéré F. *Frequency-resolved optical gating for complete reconstruction of attosecond bursts*. Phys. Rev. A **71**, 011401(R) (2005).
Cité page 16
- [114] Mairesse Y, de Bohan A, Frasninski LJ, Merdji H, Dinu LC, Monchicourt P, Breger P, Kovačev M, Taïeb R, Carré B, Muller HG, Agostini P, and Salières P. *Attosecond Synchronization of High-Harmonic Soft X-rays*. Science **302**, 1540 (2003).
3 citations pages 15, 16, et 18
- [115] Mairesse Y, Gobert O, Breger P, Merdji H, Meynadier P, Monchicourt P, Perdrix M, Salières P, and Carré B. *High harmonic xuv spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction*. Phys. Rev. Lett. **94** :173903 (2005).
Cité page 43
- [116] Mairesse Y, Dudovich N, Levesque J, Kartashov D, Villeneuve DM, Corkum PB, and Auguste T. *Transient phase masks in high-harmonic generation*. Opt Lett **32**, 436–438 (2007).
Cité page 102
- [117] Mairesse Y, Haessler S, Fabre B, Higuët J, Boutu W, Breger P, Constant E, Descamps D, Mével E, Petit S, and Salières P. *Polarization-resolved pump-probe spectroscopy with high harmonics*. New J Phys **10**, 025028 (11pp) (2008).
2 citations pages 9 et 114
- [118] Mairesse Y, Dudovich N, Zeidler D, Spanner M, Villeneuve DM, and Corkum PB. *Phase sensitivity of high harmonic transient grating spectroscopy*. J. Phys. B **43**, 065401 (2010).
3 citations pages 100, 102, et 103
- [119] Mairesse Y, Higuët J, Dudovich N, Shafir D, Fabre B, Mével E, Constant E, Patchkovskii S, Walters Z, Ivanov MY, and Smirnova O. *High harmonic spectroscopy of multichannel dynamics in strong-field ionization*. Phys. Rev. Lett. **104**, 213601 (2010).
6 citations pages 6, 11, 66, 95, 103, et 106

- [120] Malus E. *Sur une propriété de la lumière réfléchie*. Mém. Phys. Chim. Soc. d'Arcueil **2**, 143–158 (1809). Cité page 101
- [121] Maquet A and Taïeb R. *Two-colour ir+xuv spectroscopies : the soft-photon approximation*. Journal of Modern Optics **54**, 1847–1857 (2007). 2 citations pages 21 et 23
- [122] Maznev A, Crimmins T, and Nelson K. *How to make femtosecond pulses overlap*. Optics letters **23**, 1378–1380 (1998). Cité page 42
- [123] McFarland BK, Farrell JP, Bucksbaum PH, and Gühr M. *High Harmonic Generation from Multiple Orbitals in N₂*. Science **322**, 1232– (2008). 7 citations pages 2, 6, 9, 11, 50, 55, et 66
- [124] McFarland BK, Farrell JP, Bucksbaum PH, and Gühr M. *High-order harmonic phase in molecular nitrogen*. Phys. Rev. A **80**, 033412 (2009). Cité page 100
- [125] McPherson A, Gibson G, Jara H, Johann U, Luk TS, McIntyre IA, Boyer K, and Rhodes CK. *Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases*. J. Opt. Soc. Am. B **4**, 595 (1987). Cité page 1
- [126] Merdji H, Kovačev M, Boutu W, Salières P, Vernay F, and Carré B. *Macroscopic control of high-order harmonics quantum-path components for the generation of attosecond pulses*. Phys. Rev. A **74**, 043804 (2006). 2 citations pages 6 et 51
- [127] Meyrath T, Schreck F, Hanssen J, Chu C, and Raizen M. *A high frequency optical trap for atoms using hermite-gaussian beams*. Opt. Express **13**, 2843–2851 (2005). Cité page 43
- [128] Miller JC, Compton RN, Payne MG, and Garrett WW. *Resonantly enhanced multiphoton ionization and third-harmonic generation in xenon gas*. Phys. Rev. Lett. **45**, 114–116 (1980). Cité page 35
- [129] Miyazaki K, Kaku M, Miyaji G, Abdurrouf A, and Faisal, F. HM. *Field-free alignment of molecules observed with high-order harmonic generation*. Phys. Rev. Lett. **95**, 243903 (2005). Cité page 6
- [130] Moll KD, Jones RJ, and Ye J. *Output coupling methods for cavity-based high-harmonic generation*. Opt. Express **14**, 8189–8197 (2006). Cité page 43
- [131] Morlens AS, Balcou P, Zeitoun P, Valentin C, Laude V, and Kazamias S. *Compression of attosecond harmonic pulses by extreme-ultraviolet chirped mirrors*. Opt. Lett. **30**, 1554–1556 (2005). 2 citations pages 16 et 33
- [132] Muller HG. *Reconstruction of attosecond harmonic beating by interference of two-photon transitions*. Appl. Phys. B **74**, 17 (2002). Cité page 15
- [133] Passilly N, de Saint Denis R, Aït-Ameur K, Treussart F, Hierle R, and Roch JF. *Simple interferometric technique for generation of a radially polarized light beam*. Journal of the Optical Society of America A **22**, 984–991 (2005). Cité page 43
- [134] Patchkovskii S. *Nuclear dynamics in polyatomic molecules and high-order harmonic generation*. Phys. Rev. Lett. **102**, 253602 (2009). Cité page 72
- [135] Paul PM, Toma ES, Breger P, Mullot G, Augé F, Balcou P, Muller HG, and Agostini P. *Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation*. Science **292**, 1689 (2001). 4 citations pages 1, 15, 16, et 18
- [136] Peatross J, Chaloupka JL, and Meyerhofer DD. *High-order harmonic generation with an annular laserbeam*. Opt. Lett. **19**, 942–944 (1994). 3 citations pages 19, 83, et 84
- [137] Poisson L, Maksimenska R, Soep B, Mestdagh JM, Parker DH, Nsangou M, and Hochlaf M. *Unusual Quantum Interference in the S1 State of DABCO and Observation of Intramolecular Vibrational Redistribution*. J. Phys. Chem. A **114**, 3313–3319 (2010). PMID : 20000592. Cité page 35
- [138] Popmintchev T, Chen MC, Popmintchev D, Arpin P, Brown S, Ališauskas S, Andriukaitis G, Balčiūnas T, Mücke OD, Pugzlys A, et al. *Bright coherent ultrahigh harmonics in the kev x-ray regime from mid-infrared femtosecond lasers*. Science **336**, 1287–1291 (2012). Cité page 19
- [139] Quéré F, Itatani J, Yudin GL, and Corkum PB. *Attosecond Spectral Shearing Interferometry*. Phys. Rev. Lett. **90**, 073902 (2003). Cité page 15
- [140] Quéré F, Mairesse Y, and Itatani J. *Temporal characterization of attosecond XUV fields*. J. Mod. Opt. **52**, 339 (2005). 3 citations pages 16, 21, et 22
- [141] Rosca-Pruna F and Vrakking MJJ. *Experimental observation of revival structures in picosecond laser-induced alignment of i2*. Phys. Rev. Lett. **87**, 153902 (2001). Cité page 7

- [142] Ruf H, Handschin C, Cireasa R, Thiré N, Ferré A, Petit S, Descamps D, Mével E, Constant E, Blanchet V, Fabre B, and Mairesse Y. *Inhomogeneous high harmonic generation in krypton clusters*. Phys. Rev. Lett. **110**, 083902 (2013). Cité page 72
- [143] Rupenyan A, Bertrand JB, Villeneuve DM, and Wörner HJ. *All-optical measurement of high-harmonic amplitudes and phases in aligned molecules*. Phys. Rev. Lett. **108**, 033903 (2012). 13 citations pages 11, 12, 63, 72, 102, 103, 106, 107, 108, 112, 113, 115, et 116
- [144] Rupenyan A, Kraus P, Schneider J, and Wörner H. *Quantum interference and multielectron effects in high-harmonic spectra of polar molecules*. Phys. Rev. A **87**, 031401 (2013). 3 citations pages 11, 68, et 69
- [145] Saini G, Pezeril T, Torchinsky D, Yoon J, Kooi S, Thomas E, and Nelson K. *Pulsed laser characterization of multicomponent polymer acoustic and mechanical properties in the sub-GHz regime*. Journal of materials research **22**, 719–723 (2007). Cité page 42
- [146] Salières P, L’Huillier A, and Lewenstein M. *Coherence control of high-order harmonics*. Phys. Rev. Lett. **74**, 3776 (1995). 4 citations pages 1, 6, 51, et 54
- [147] Salières P, Déroff LL, Auguste T, Monot P, d’Oliveira P, Campo D, Hergott JF, Merdji H, and Carré B. *Frequency domain interferometry in the XUV with high-order harmonics*. Phys. Rev. Lett. **83**, 5483 (1999). Cité page 41
- [148] Salières P, Carré B, Déroff LL, Grasbon F, Paulus GG, Walther H, Kopold R, Becker W, Milošević DB, Sanpera A, and Lewenstein M. *Feynman’s Path-Integral Approach for Intense-Laser-Atom Interactions*. Science **292**, 902 (2001). 3 citations pages 3, 5, et 51
- [149] Sansone G, Benedetti E, Calegari F, Vozzi C, Avaldi L, Flammini R, Poletto L, Villoresi P, Altucci C, Velotta R, Stagira S, Silvestri SD, and Nisoli M. *Isolated Single-Cycle Attosecond Pulses*. Science **314**, 443–446 (2006). 2 citations pages 16 et 106
- [150] Schafer KJ, Yang B, DiMauro LF, and Kulander KC. *Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff*. Phys. Rev. Lett. **70**, 1599 (1993). Cité page 2
- [151] Schultze M, Goulielmakis E, Uiberacker M, Hofstetter M, Kim J, Kim D, Krausz F, and Kleineberg U. *Powerful 170-attosecond XUV pulses generated with few-cycle laser pulses and broadband multilayer optics*. New Journal of Physics **9**, 243 (2007). Cité page 16
- [152] Schultze M, Fiess M, Karpowicz N, Gagnon J, Korbman M, Hofstetter M, Neppl S, Cavalieri AL, Komninos Y, Mercouris T, Nicolaides CA, Pazourek R, Nagele S, Feist J, Burgdorfer J, Azzeer AM, Ernstorfer R, Kienberger R, Kleineberg U, Goulielmakis E, Krausz F, and Yakovlev VS. *Delay in photoemission*. Science **328**, 1658–1662 (2010). Cité page 26
- [153] Shack RV and Platt B. *Production and use of a lenticular Hartmann screen*. J. Opt. Soc. Am **61**, 656 (1971). 2 citations pages 92 et 95
- [154] Shafir D, Fabre B, Higuët J, Soifer H, Dagan M, Descamps D, Mével E, Petit S, Wörner H, Pons B, et al. *Role of the ionic potential in high harmonic generation*. Phys. Rev. Lett. **108**, 203001 (2012). Cité page 50
- [155] Shafir D, Soifer H, Bruner BD, Dagan M, Mairesse Y, Patchkovskii S, Ivanov MY, Smirnova O, and Dudovich N. *Resolving the time when an electron exits a tunnelling barrier*. Nature **485**, 343–346 (2012). Cité page 68
- [156] Smirnova O, Spanner M, and Ivanov M. *Analytical solutions for strong field-driven atomic and molecular one- and two-electron continua and applications to strong-field problems*. Phys. Rev. A **77**, 033407 (2008). 2 citations pages 50 et 55
- [157] Smirnova O, Mairesse Y, Patchkovskii S, Dudovich N, Villeneuve D, Corkum P, and Ivanov MY. *High harmonic interferometry of multi-electron dynamics in molecules*. Nature **460**, 972–977 (2009). 17 citations pages 2, 6, 7, 10, 11, 39, 40, 41, 42, 50, 55, 68, 69, 70, 79, 81, et 82
- [158] Smirnova O, Patchkovskii S, Mairesse Y, Dudovich N, and Ivanov MY. *Strong-field control and spectroscopy of attosecond electron-hole dynamics in molecules*. PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE UNITED STATES OF AMERICA **106**, 16556–16561 (2009). Cité page 11
- [159] Smith NL, Heathcote WH, Hechenblaikner G, Nugent E, and Foot CJ. *Quasi-2D confinement of a BEC in a combined optical and magnetic potential*. J. Phys. B **38**, 223 (2005). 2 citations pages 43 et 44
- [160] Soifer H, Botheron P, Shafir D, Diner A, Raz O, Bruner B, Mairesse Y, Pons B, and Dudovich N. *Near-threshold high-order harmonic spectroscopy with aligned molecules*. Phys. Rev. Lett. **105**, 143904 (2010). 5 citations pages 9, 50, 67, 114, et 116

- [161] Sola IJ, Mével E, Elouga L, Constant E, Strelkov V, Poletto L, Villorosi P, Benedetti E, Caumes JP, Stagira S, Vozzi C, Sansone G, and Nisoli M. *Controlling attosecond electron dynamics by phase-stabilized polarization gating*. Nat. Phys. **2**, 319 (2006). Cité page 105
- [162] Staedter D. *Femtosecond time-resolved spectroscopy in polyatomic systems investigated by velocity-map imaging and high-order harmonic generation*. PhD thesis, Université Toulouse III Paul Sabatier, (2013). Cité page 77
- [163] Strelkov V. *Role of autoionizing state in resonant high-order harmonic generation and attosecond pulse production*. Phys. Rev. Lett. **104**, 123901 (2010). Cité page 75
- [164] Strelkov V, Zaïr A, Tcherbakoff O, López-Martens R, Cormier E, Mével E, and Constant E. *Single attosecond pulse production with an ellipticity-modulated driving IR pulse*. J. Phys. B **38**, L161 (2005). Cité page 105
- [165] Swoboda M, Dahlström J, Ruchon T, Johnsson P, Mauritsson J, L’huillier A, and Schafer K. *Intensity dependence of laser-assisted attosecond photoionization spectra*. Laser Physics (2009). 2 citations pages 17 et 18
- [166] Swoboda M, Fordell T, Klünder K, Dahlström JM, Miranda M, Buth C, Schafer KJ, Mauritsson J, L’Huillier A, and Gisselbrecht M. *Phase measurement of resonant two-photon ionization in Helium*. Phys. Rev. Lett. **104**, 103003 (2010). 2 citations pages 26 et 30
- [167] Tate J, Auguste T, Muller HG, Salières P, Agostini P, and DiMauro LF. *Scaling of wave-packet dynamics in an intense midinfrared field*. Phys. Rev. Lett. **98**, 013901 (2007). Cité page 19
- [168] Taylor JR, Reynaud L, and Reynaud P. *Incertitudes et analyse des erreurs dans les mesures physiques : avec exercices corrigés*. Dunod (1999). 2 citations pages 62 et 113
- [169] Tong XM and Chu SI. *Generation of circularly polarized multiple high-order harmonic emission from two-color crossed laser beams*. Phys. Rev. A **58**, R2656–R2659 (1998). Cité page 106
- [170] Tournois P. *Acousto-optic programmable dispersive filter for adaptive compensation of group delay time dispersion in laser systems*. Opt. Commun. **140**, 245 (1997). Cité page 43
- [171] Toussaint Jr KC, Park S, Jureller JE, Scherer NE, et al. *Generation of optical vector beams with a diffractive optical element interferometer*. Optics letters **30**, 2846–2848 (2005). Cité page 42
- [172] Trebino R and Kane DJ. *Using phase retrieval to measure the intensity and phase of ultrashort pulses : frequency-resolved optical gating*. J. Opt. Soc. Am. A **10**, 1101 (1993). Cité page 16
- [173] Tudorovskaya M and Lein M. *High-order harmonic generation in the presence of a resonance*. Phys. Rev. A **84**, 013430 (2011). Cité page 75
- [174] Tzallas P, Skantzakis E, Kalpouzos C, Benis E, Tsakiris G, and Charalambidis D. *Generation of intense continuum extreme-ultraviolet radiation by many-cycle laser fields*. Nat. Phys. **3**, 846–850 (2007). Cité page 106
- [175] Varju K, Mairesse Y, Carre B, Gaarde MB, Johnsson P, Kazamias S, Lopez-Martens R, Mauritsson J, Schafer KJ, Balcou P, L’huillier A, and Salieres P. *Frequency chirp of harmonic and attosecond pulses*. J. Mod. Opt. **52**, 379–394(16) (2005). Cité page 45
- [176] Velotta R, Hay N, Mason MB, Castillejo M, and Marangos JP. *High-order harmonic generation in aligned molecules*. Phys. Rev. Lett. **87**, 183901 (2001). Cité page 10
- [177] Véliard V, Taieb R, and Maquet A. *Phase dependence of (N+1)-color (N>1) ir-uv photoionization of atoms with higher harmonics*. Phys. Rev. A **54**, 721 (1996). 2 citations pages 15 et 18
- [178] Vincenti H and Quéré F. *Attosecond lighthouses : How to use spatiotemporally coupled light fields to generate isolated attosecond pulses*. Phys. Rev. Lett. **108**, 113904 (2012). Cité page 119
- [179] Vodungbo B, Sardinha AB, Gautier J, Lambert G, Valentin C, Lozano M, Iaquaniello G, Delmotte F, Sebban S, Lüning J, and Zeitoun P. *Polarization control of high order harmonics in the euv photon energy range*. Opt. Express **19**, 4346–4356 (2011). Cité page 106
- [180] Vozzi C, Calegari F, Benedetti E, Caumes JP, Sansone G, Stagira S, Nisoli M, Torres R, Heesel E, Kajumba N, Marangos JP, Altucci C, and Velotta R. *Controlling two-center interference in molecular high harmonic generation*. Phys. Rev. Lett. **95**, 153902 (2005). 2 citations pages 10 et 11
- [181] Vozzi C, Nisoli M, Caumes J, Sansone G, Stagira S, De Silvestri S, Vecchiocattivi M, Bassi D, Pascolini M, Poletto L, et al. *Cluster effects in high-order harmonics generated by ultrashort light pulses*. Appl. Phys. Lett. **86**, 111121–111121 (2005). Cité page 72
- [182] Vozzi C, Negro M, Calegari F, Sansone G, Nisoli M, de Silvestri S, and Stagira S. *Generalized molecular orbital tomography*. Nat. Phys. **7**, 823–827 (2011). 4 citations pages 11, 12, 68, et 69

- [183] Wagner N, Zhou X, Lock R, Li W, Wüest A, Murnane M, and Kapteyn H. *Extracting the phase of high-order harmonic emission from a molecule using transient alignment in mixed samples*. Phys. Rev. A **76**, 061403 (2007). Cited page 68
- [184] Wagner NL, Wüest A, Christov IP, Popmintchev T, Zhou X, Murnane MM, and Kapteyn HC. *Monitoring molecular dynamics using coherent electrons from high harmonic generation*. Proceedings of the National Academy of Sciences **103**, 13279–13285 (2006). 2 citations pages 76 et 77
- [185] Walters ZB, Tonzani S, and Greene CH. *Vibrational interference of raman and high harmonic generation pathways*. Chemical Physics **366**, 103 – 114 (2009). <ce :title>Attosecond Molecular Dynamics</ce :title>. Cited page 76
- [186] Weber S. *The role of rotational wave packets in strong field experiments*. Phys. Rev. Lett. (2013). 2 citations pages 9 et 67
- [187] Weihe FA, Dutta SK, Korn G, Du D, Bucksbaum PH, and Shkolnikov PL. *Polarization of high-intensity high-harmonic generation*. Phys. Rev. A **51**, R3433 (1995). 2 citations pages 103 et 105
- [188] Weitenberg J, Rußbüldt P, Eidam T, and Pupeza I. *Transverse mode tailoring in a quasi-imaging high-finesse femtosecond enhancement cavity*. Opt. Exp. **19**, 9551–9561 (2011). Cited page 49
- [189] Wirth A, Hassan MT, Grguraš I, Gagnon J, Moulet A, Luu T, Pabst S, Santra R, Alahmed Z, Azzeer A, et al. *Synthesized light transients*. Science **334**, 195–200 (2011). 2 citations pages 2 et 119
- [190] Wonisch A, Westerwalbesloh T, Hachmann W, Kabachnik N, Kleineberg U, and Heinzmann U. *Aperiodic nanometer multilayer systems as optical key components for attosecond electron spectroscopy*. Thin Solid Films **464-465**, 473 – 477 (2004). Proceedings of the 7th International Symposium on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures. Cited page 33
- [191] Worner H, Bertrand J, Kartashov D, Corkum P, and Villeneuve D. *Following a chemical reaction using high-harmonic spectroscopy*. Nature **466**, 604–607 (2010). Cited page 120
- [192] Wörner H, Bertrand J, Fabre B, Higuier J, Ruf H, Dubrouil A, Patchkovskii S, Spanner M, Mairesse Y, Blanchet V, et al. *Conical intersection dynamics in no2 probed by homodyne high-harmonic spectroscopy*. Science **334**, 208–212 (2011). Cited page 102
- [193] Worner HJ, Bertrand JB, Hockett P, Corkum PB, and Villeneuve DM. *Controlling the interference of multiple molecular orbitals in high-harmonic generation*. Phys. Rev. Lett. **104**, 233904 (2010). 3 citations pages 11, 68, et 120
- [194] Yakovlev VS, Bammer F, and Scrinzi A. *Attosecond streaking measurements*. Journal of Modern Optics **52**, 395–410 (2005). Cited page 16
- [195] Yun SJ, Kim CM, Lee J, and Nam CH. *Quantum phase analysis of field-free molecular alignment*. Phys. Rev. A **86**, 051401 (2012). Cited page 8
- [196] Zaïr A, Holler M, Guandalini A, Schapper F, Biegert J, Gallmann L, Keller U, Wyatt AS, Monmayrant A, Walmsley IA, Cormier E, Auguste T, Caumes JP, and Salieres P. *Quantum path interferences in high-order harmonic generation*. Phys. Rev. Lett. **100**, 143902 (2008). Cited page 51
- [197] Zerne R, Altucci C, Bellini M, Gaarde MB, Hansch TW, LHuillier A, Lynga C, and Wahlstrom CG. *Phase-locked high-order harmonic sources*. Phys. Rev. Lett. **79**, 1006–1009 (1997). Cited page 41
- [198] Zhang CH and Thumm U. *Probing dielectric-response effects with attosecond time-resolved streaked photoelectron spectroscopy of metal surfaces*. Phys. Rev. A **84**, 063403 (2011). Cited page 17
- [199] Zhang CH and Thumm U. *Streaking and wigner time delays in photoemission from atoms and surfaces*. Phys. Rev. A **84**, 033401 (2011). Cited page 17
- [200] Zhao K, Zhang Q, Chini M, Wu Y, Wang X, and Chang Z. *Tailoring a 67 attosecond pulse through advantageous phase-mismatch*. Opt. Lett. **37**, 3891–3893 (2012). Cited page 1
- [201] Zhou X, Lock R, Li W, Wagner N, Murnane MM, and Kapteyn HC. *Molecular recollision interferometry in high harmonic generation*. Phys. Rev. Lett. **100** (2008). 13 citations pages 6, 7, 10, 11, 39, 42, 68, 79, 81, 82, 87, 103, et 106
- [202] Zhou X, Lock R, Wagner N, Li W, Kapteyn HC, and Murnane MM. *Elliptically polarized high-order harmonic emission from molecules in linearly polarized laser fields*. Phys. Rev. Lett. **102**, 073902 (2009). 6 citations pages 6, 11, 66, 95, 103, et 115

PUBLICATIONS

Spectrally resolved multi-channel contributions to the harmonic emission in N₂

Z. Diveki, A. Camper, S. Haessler, T. Auguste, T. Ruchon, B. Carré, P. Salières, R. Guichard, J. Caillat, A. Maquet and R. Taïeb .

New Journal of Physics **14**, 023062 (2012),

DOI :10.1088/1367-2630/14/2/023062.

New Journal of Physics

The open-access journal for physics

Spectrally resolved multi-channel contributions to the harmonic emission in N₂

Z Diveki¹, A Camper¹, S Haessler^{1,5}, T Auguste¹, T Ruchon¹,
B Carré¹, P Salières^{1,4}, R Guichard^{2,3}, J Caillat^{2,3}, A Maquet^{2,3}
and R Taïeb^{2,3}

¹ CEA-Saclay, IRAMIS, Service des Photons, Atomes et Molécules,
91191 Gif-sur-Yvette, France

² UPMC Université Paris 6, UMR 7614, Laboratoire de Chimie
Physique-Matière et Rayonnement, 11 rue Pierre et Marie Curie,
75231 Paris Cedex 05, France

³ CNRS, UMR 7614, LCPMR, Paris, France
E-mail: pascal.salieres@cea.fr

New Journal of Physics **14** (2012) 023062 (11pp)

Received 23 November 2011

Published 29 February 2012

Online at <http://www.njp.org/>

doi:10.1088/1367-2630/14/2/023062

Abstract. When generated in molecules, high-order harmonics can be emitted through different ionization channels. The coherent and ultrafast electron dynamics occurring in the ion during the generation process is directly imprinted in the harmonic signal, i.e. in its amplitude and spectral phase. In aligned N₂ molecules, we find evidence for a fast variation of this phase as a function of the harmonic order when varying the driving laser intensity. Basing our analysis on a three-step model, we find that this phase variation is a signature of transitions from a single- to a multi-channel regime. In particular, we show that significant nuclear dynamics may occur in the ionization channels on the attosecond timescale, affecting both the amplitude and the phase of the harmonic signal.

⁴ Author to whom any correspondence should be addressed.

⁵ Present address: Photonics Institute, Vienna University of Technology, Gusshausstraße 27/387, 1040 Vienna, Austria.

Contents

1. Introduction	2
2. Experimental results	3
3. Theoretical model and interpretation	6
4. Conclusion	9
Acknowledgments	9
References	9

1. Introduction

High-order harmonic generation (HHG) is a spectacular, highly nonlinear response of molecules irradiated with a strong laser field. During the interaction, a valence electron is (i) liberated through tunnel ionization, (ii) accelerated by the laser electric field in the continuum and finally (iii) driven back to the ionic core, leading to the recombination and emission of coherent extreme ultraviolet (XUV) radiation [1, 2]. HHG emission thus results from the interferences between the initial ground state and the recolliding electronic wave packet. The latter presents a combination of remarkable properties, i.e. ultrashort de Broglie wavelength and ultrashort duration. Probing of the structure and dynamics of the emitting molecule itself is therefore achievable with both sub-ångström spatial and attosecond (10^{-18} s) temporal resolutions [3]. The detailed understanding of this self-probing process, combined with pump–probe and molecular alignment techniques, has led to many breakthroughs in recent years: orbital reconstruction [4–7], observation of ultrafast molecular dynamics [8–10] and time-resolved study of ultrafast chemical processes [11].

In various situations, spectral intensity minima and corresponding phase jumps appear in the emitted harmonic signal. Until now, three classes of minima related to either structural or dynamical features have been observed in HHG. The first type of minima, referred to as ‘Cooper-like’, involves destructive interferences originating from the nodal structure of the ground state and possibly involving different angular momentum components of the unbound electron wave packet when it recombines with the ground state [12]. The position of such minima is independent of any laser parameter—especially the intensity (I_L) [13]. The second type, called ‘structural’, appears, e.g., when destructive interferences occur between XUV emissions from a two-center type of molecule [14, 15]. Structural minima are characteristic of the recombination dipole moment (RDM) of a given channel and their positions do not change with the laser parameters [14, 16], but they are sensitive to the molecular alignment angle θ with respect to the laser polarization [17–19]. The third type of minima, referred to as ‘dynamical’, is present when several molecular orbitals (channels) contribute to HHG. In the specific situations where two contributions end up with a π -phase difference and thus interfere destructively, a marked minimum appears in the harmonic spectrum. Varying either the driving laser intensity I_L or wavelength λ_L shifts their relative phase and thus modifies the spectral position of dynamical minima [20, 21].

The discrimination between the different types of minima is therefore based on three main experimental parameters: θ , I_L and λ_L . However, the interplay between different types of minima simultaneously present in the harmonic spectra may complicate severely the retrieval of information and leads to controversies. For instance, in CO_2 the observed minimum was first

attributed to a structural effect [17–19], then to a dynamical effect due to its change of spectral position with I_L [20] and finally to a combination of both [21, 22]. In N_2 , most studies found a minimum close to 40 eV barely moving with varying θ , I_L and λ_L [21, 23, 24]. Simulations using the quantitative rescattering theory indicated that a single orbital contribution and macroscopic propagation effects could be responsible for it [25]. However, a recent study found a ‘small’ change in spectral position when varying θ and I_L [26]. The authors attributed it to multi-orbital contributions, although their model was not able to reproduce the observed harmonic spectrum.

The so-called dynamical minima indicate that several orbitals, typically the valence molecular orbitals (HOMO-1, etc) lying close below the highest-occupied one (HOMO), are high enough energetically to contribute to the tunneling process (step (i)). The molecular ion is then left in a coherent superposition of the ground (X) and excited states (A, B etc) that evolves during the continuum excursion (step (ii)) prior to recombination (step (iii)). All these ionization channels finally contribute to the harmonic emission [20, 27] which encodes the ultrafast dynamics occurring in the molecular ion, giving access, e.g., to the rearrangements occurring in the electronic shells within less than one laser cycle [28, 29]. In order to access both structural and dynamical information, it is thus of great interest to identify the different channel contributions to HHG. In the above-described studies, this has been done almost exclusively using harmonic intensity measurements [17, 18, 21, 22, 27, 30, 31].

A more advanced characterization of the harmonic emission is thus required to identify better the different channel contributions. Recent measurements of harmonic ellipticity contrasted with simulations led to the conclusion that there is a single efficiently contributing channel in N_2 in special generating conditions [29, 32, 33]. The variation of the harmonic phase with the recollision angle has also been used to identify the main contributing channel in CO_2 [20].

In this paper, we show that the measurement of the harmonic *spectral phase* is particularly well-suited for extracting information on multi-orbital contributions. By varying the laser intensity I_L , we find evidence for a control of the relative weight of the ionization channels from the HOMO (channel X) and from the HOMO-1 (channel A) contributing to the HHG in N_2 , up to a situation where the A channel contribution is considerably reduced. In our simulations, we identify two mechanisms for explaining the measured non-trivial phase evolution. Firstly, the difference in continuum dynamics of the two channels controls the harmonic phase in the cutoff region. Secondly, the remarkably fast—sub-cycle—nuclear dynamics occurring on an attosecond timescale in the A channel strongly affects its contribution to HHG. Section 2 is devoted to the phase measurements of harmonics generated in N_2 . Section 3 deals with the two-orbital model we developed and the interpretation of the experimental results. Finally, the conclusions are presented in section 4.

2. Experimental results

Our experimental setup allows non-adiabatic alignment [34] of the N_2 molecules, followed by attosecond pulse generation and characterization in amplitude and phase (details can be found in [5]). In the present work, the alignment laser pulse was stretched to 120 fs, with a constant intensity of $5 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$, in order to maximize the degree of alignment at half-revival, which was estimated to be $\langle \cos^2 \theta \rangle \approx 0.6$. The 55 fs generating pulse then drives HHG at the half-revival. Care was taken to ensure detection of only the short trajectories’ contribution to HHG [35, 36]: firstly, the gas jet was placed $\approx 3 \text{ mm}$ after the laser focus in order to phase

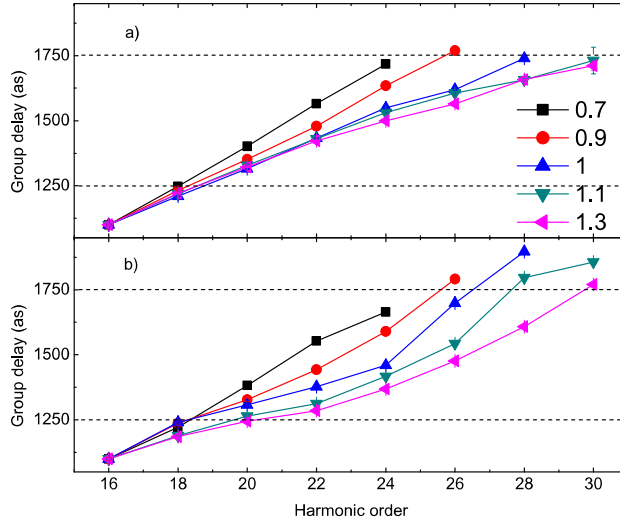


Figure 1. Group delays measured in Ar (a) and in N₂ for $\theta = 90^\circ$ (b), for different driving laser intensities indicated in units of $10^{14} \text{ W cm}^{-2}$. All curves are vertically shifted in order to have the same origin of 1100 as at SB16. Horizontal dashed lines are plotted in order to emphasize the difference between the GDs of Ar and N₂. Each curve represents a typical GD curve from a group of curves obtained on different days within a small range of ΔI_L around the central intensity value.

match only these contributions; secondly, an iris set 0.8 m downstream cut the outer part of the harmonic beam, where the long trajectories are expected to dominantly contribute. Harmonic phase characterization was performed using the RABBIT technique [37] that yields the group delay (GD) at the even ordered side bands (SB): $\text{GD}_q = (\phi_{q+1} - \phi_{q-1})/2\omega_L$, where $\phi_{q\pm 1}$ are the phases of two consecutive odd harmonics and ω_L is the fundamental laser frequency.

Our procedure for tracing multi-orbital contributions is the following. We measure the spectral phase of harmonics generated in Ar (ionization potential $I_p^{\text{Ar}} = 15.7 \text{ eV}$) and in N₂ ($I_p^{\text{HOMO}} = 15.6 \text{ eV}$) under the same experimental conditions. Argon provides a very useful reference for two reasons. Firstly, the phase of its RDM (step (iii)) does not vary much over our considered spectral range [38] so that the harmonic phase is determined by the continuum dynamics (step (ii)). The latter leads to a quadratic variation of the spectral phase and thus to a linear GD in the plateau region corresponding to the recollision times of the electron trajectories [39], as shown in figure 1(a). Secondly, the slope of the GD curves (atto-chirp) is inversely proportional to the driving laser intensity and provides quite an accurate estimate of the effective intensity in the generating medium [39, 40]. Fitting the data in figure 1(a) and making a comparison with strong-field approximation (SFA) calculations [39, 41, 42] gives intensities in the range $0.7\text{--}1.3 \times 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$. Comparable I_p and the same generation conditions would ensure that the continuum dynamics for all harmonic orders is the same in Ar and N₂ if only the HOMO (channel X) contributed. In that case, their harmonic phase difference should contain only the phase of the HOMO RDM. Therefore, any distortion of the harmonic phase difference

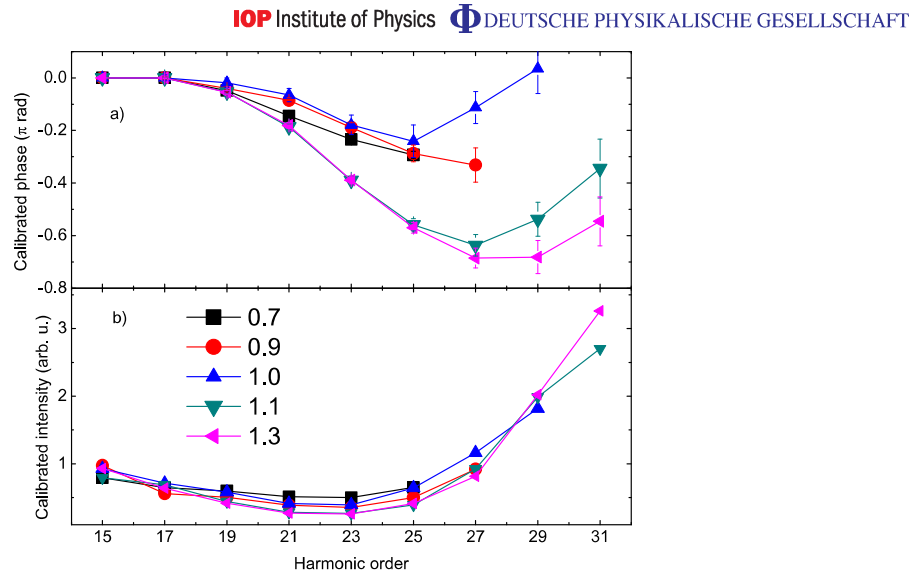


Figure 2. Harmonic phases (a) and intensities (b) measured for N_2 at $\theta = 90^\circ$ calibrated with the corresponding Ar quantities (see text). All phases are moved to 0 at H15.

when varying the laser intensity I_L can be attributed unambiguously to lower-lying orbitals. This technique is very general and applies whatever the value of the relative phase between the different contributing channels is.

We show in figure 1(b) typical GD curves measured in N_2 for a recollision angle of 90° (the generating beam polarization was orthogonal to that of the alignment beam). This angle is expected to maximize the contribution of the HOMO-1 (channel A, $I_p^{\text{HOMO}-1} \approx 17$ eV) due to its symmetry [27]. Following the above procedure, GD curves for Ar and N_2 taken the same day in the same conditions (I_L) are used to calculate the harmonic phase difference, dubbed in the following as the ‘calibrated phase’. To increase the confidence in the results, this phase difference was averaged over typically five data taken on different days within small I_L intervals. The results are plotted in figure 2(a).

For the lowest intensities ($I_L = 0.7\text{--}0.9 \times 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$), the GDs measured in N_2 vary linearly in the plateau region (cf figure 1(b)), like the corresponding Ar curves (cf figure 1(a)). This translates into a similar phase behavior for both I_L . Since the increase in I_L introduced only a slight deviation between the two curves, we conclude that the channel X is dominant at these intensities. Increasing further I_L , the GD curves of N_2 deviate more and more from the GD curves of Ar, with values smaller than in Ar below SB26 and larger above. The resulting calibrated phases show a fast decrease at intermediate harmonic orders and a re-increase at high orders (cf figure 2(a)). This produces a minimum that becomes deeper, reaching -0.7π rad, while shifting towards higher harmonic orders (from H25 to H27–29) when I_L is increased. This fast evolution with I_L is a clear signature of the growing contribution from channel A. The transition between the two regimes occurs around $1 \times 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$, which may explain the mixed behavior of the phase at this I_L . A striking fact is that, when calibrating the harmonic intensity spectra measured in N_2 by those measured in Ar, we find a broad minimum around H19–23 that *does not* depend on intensity (cf figure 2(b)). In previous works, this led to the

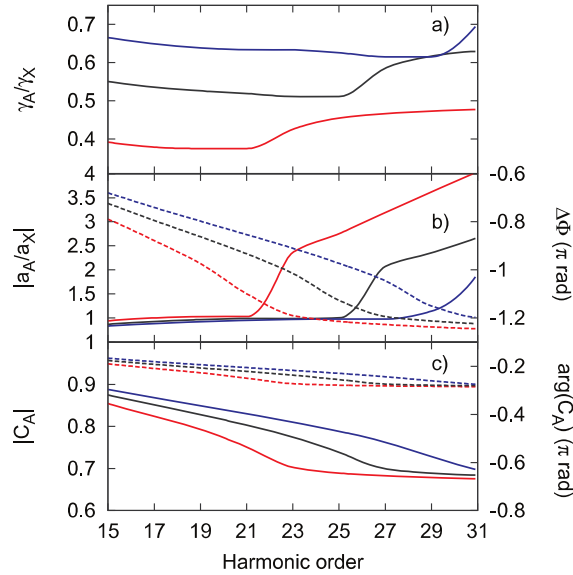


Figure 3. Variation of the relative amplitudes of the X and A channels as a function of the harmonic order at different intensities: (a) square root of tunneling rate ratio γ_A/γ_X at $\theta = 90^\circ$. (b) Modulus (solid) and phase $\Delta\Phi$ (dash) of the continuum amplitude ratio a_A/a_X . (c) Modulus (solid) and phase (dash) of the autocorrelation function C_A ; the corresponding axes are left and right for modulus and phases, respectively. $I_L = 0.7$ (red), 1 (black) and 1.3 (blue) $\times 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$.

conclusion that a single orbital contributes in this spectral region [21]. Only very recently, a study using mid-IR lasers observed an I_L -dependent spectral minimum that was related to multi-orbital contributions [31]. Our measurements show that phases are much more sensitive to multi-orbital dynamics than the harmonic intensity spectra. To interpret further the observed phase behavior and spectrally resolve the multichannel contributions to the measured data, we have developed an SFA-based model aimed at a qualitative interpretation, which will be presented in the next section.

3. Theoretical model and interpretation

In our approach, the radiative molecular dipole \vec{D}_{N_2} is expressed as a sum over the complex amplitudes for the uncoupled X and A channels. Each amplitude is a product of factors issued from the three-step model [38]. In the following, we study for each step the factors governing the relative amplitude of channels X and A.

We show in figure 3(a) the ratio of the square roots of the tunnel ionization rates $\gamma_{X,A}(\theta = 90^\circ, q)$, relative to step (i). They are computed with a method recently developed by Murray *et al* [43]. For each harmonic order q , we used the instantaneous field strength at the ionization time corresponding to the short trajectories. It turns out that the ratio of the ionization rates slowly varies with the order q , but strongly depends on I_L : the higher the intensity, the larger the weight of the A channel.

In figure 3(b), the modulus $|a_A(q)/a_X(q)|$ and the phase $\Delta\Phi(q) = \arg[a_A(q)] - \arg[a_X(q)]$ of the continuum amplitude ratio a_A/a_X are shown. These complex amplitudes account for both the spread and the accumulated phase of the electron wave packet during its excursion in the continuum (step (ii)) through each ionizing channel. These quantities and all the requested timings are evaluated using ‘atomic’ SFA calculations [41, 42] with I_p s adjusted to those of the HOMO and HOMO-1 of N_2 . In analyses based on single-channel descriptions [4, 19, 38], the continuum amplitude $a_X(q)$ is expected to disappear when calibrating the dipole by a reference atom. However, in our multichannel formalism, calibration with Ar removes this amplitude only in the channel X, leaving a ratio $a_A/a_{Ar} \simeq a_A/a_X$ in the channel A. We found that the modulus of this ratio, close to unity for lower harmonics, displays a sudden jump at a definite order depending on I_L . These jumps occur between the different cutoff locations of the channels X and A, and significantly increase the weight of the latter. The relative phase $\Delta\Phi$ decreases almost linearly toward the channel A cutoff and then remains constant. This is reminiscent of the evolution with the harmonic order of the short trajectory duration τ_q since $\Delta\Phi \approx \Delta I_p \tau_q = (I_p^{\text{HOMO}} - I_p^{\text{HOMO}-1})\tau_q$ [5]. This phase also characterizes the coherent superposition of the X and A states as it evolved until recombination time.

To model the recombination step (iii) in molecules, one must in principle take into account both the electronic and the nuclear parts of the total molecular wavefunction. The nuclear part is important when fast nuclear motion occurs during the electron excursion in the continuum, i.e. when the ionic Born–Oppenheimer energy surface is significantly shifted away from the ground state surface [44, 45]. The Born–Oppenheimer energy surfaces on which the nuclear wavefunctions are propagated are obtained by fitting Morse potential functions to ‘exact’ potential energy surfaces [46]. Assuming vertical transitions, this is accounted for in a given channel by the autocorrelation function $C(q) = \langle \chi_+(\tau_q) | \chi_0 \rangle$, where $|\chi_0\rangle$ represents the fundamental vibrational state of N_2 and $|\chi_+(\tau_q)\rangle$ represents the nuclear wave packet as it evolves on the ionic energy surface during the electron excursion time τ_q [44] on the sub-fs timescale. $C(q)$ is, in general, complex valued and thus contributes a phase to the harmonic dipole [9]. While it is known that the autocorrelation function weakly affects HHG through channel X in N_2 ($C_X \approx 1$) [45], we found that its impact is far from being negligible for channel A. The corresponding autocorrelation function $|C_A|$, displayed in figure 3(c), decreases significantly until the cutoff region where it remains constant; there, it lowers the contribution of channel A by a factor larger than 2 in intensity. The recently published results of Farrell *et al* [47] showed a similar influence of channel A, when analyzing the harmonic’s spectral intensity generated in H_2O/D_2O molecules. In addition, we remark that $C_A(q)$ also introduces an additional phase close to -0.3π that varies slowly with order q . Such a phase, not taken into account in all previous studies in N_2 [5, 24, 26, 27, 29, 30], is large enough to significantly modify the interference between the two channels.

The electronic recombination is described by the RDMs $d_{X,A,Ar}$, calculated from field-free atomic or molecular orbitals given by GAMESS [48] (using a minimal 6-31G basis set) and continuum plane waves (PW). We checked that the dipole ratios d_A/d_X evaluated with PWs or using accurate scattering waves (SW) [38] have the same behavior at $\theta = 90^\circ$. The ratio of their respective amplitudes varies in a similar way on the spectral range and does not differ by more than a factor of 1.5. In addition, the phase difference coming from SW RDMs varies by only 0.1π throughout the spectral range. Its influence is therefore considerably less than that of other phase factors, e.g. the continuum phase $\Delta\Phi$.

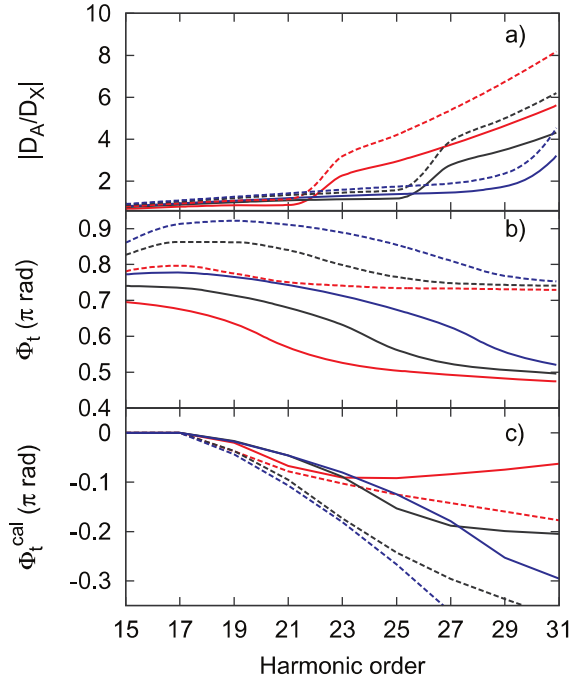


Figure 4. Variation with harmonic order at $\theta = 90^\circ$ for different intensities of: (a) $|D_A/D_X|$, (b) $\Phi_t = \arg(D_{N_2}/D_{Ar})$ and (c) Φ_t^{cal} , i.e. Φ_t calibrated and rotated. Simulations are performed with (solid) and without (dash) autocorrelation functions; the color keys are the same as in figure 3.

All these contributions obviously vary in a different manner with q . Nevertheless, their relative weight can finally be evaluated via the expression of the dipole \vec{D}_{N_2} calibrated by Ar and projected onto the θ direction

$$\frac{D_{N_2}(\theta)}{D_{Ar}} = \frac{D_X(\theta)}{D_{Ar}} + \frac{D_A(\theta)}{D_{Ar}} = \frac{\gamma_X(\theta)}{\gamma_{Ar}} \frac{d_X(\theta)}{d_{Ar}} C_X + \frac{\gamma_A(\theta)}{\gamma_{Ar}} \left| \frac{a_A}{a_X} \right| \exp[i\Delta\Phi] \frac{d_A(\theta)}{d_{Ar}} C_A. \quad (1)$$

Note that all factors depend on both q and I_L , except $d_{X,A,Ar}$, which depends on q only.

The total amplitude ratio $|D_A/D_X|$, shown in figure 4(a) for $\theta = 90^\circ$, exhibits a transition from a main channel X contribution at low harmonic orders to a dominant channel A at high orders. The observed jumps are clear imprints of the continuum amplitude ratio (cf figure 3(b)). Inclusion of the autocorrelation functions lowers the A contribution over the whole range, in agreement with the above analysis.

Figure 4(b) shows the phase Φ_t of the normalized D_{N_2} dipole (equation (1)) as a function of q . At low orders, while the dipole from the HOMO is preponderant ($\approx 1 : 0.7$; cf figure 4(a)), the phase variation mainly comes from the change in continuum phase $\Delta\Phi$. At intermediate orders, although dampened by the amplitude factors, the transition between the channels X and A due to the different cutoff extensions strengthens the contribution of $\Delta\Phi$, responsible for the intensity dependence of Φ_t . At high orders, the evolution of Φ_t is mainly governed by the

phase of D_A and thus by the phase of the HOMO-1 RDM d_A , the continuum phase $\Delta\Phi$ and the phase of C_A ($\approx -\pi/4$). In order to make a comparison with the experimental trend shown in figure 2(a), we calibrated both the phases at H15 and the GDs at SB16, according to the experimental procedure.

Qualitative agreement of Φ_i^{cal} with the experimental results is observed, with a decrease of the phase with intensity (cf figure 4(c)). The phase increase measured at high orders is partially retrieved when taking into account the autocorrelation functions that significantly modify the general trend. However, it is still not sufficient to fully explain the re-increase of the molecular phase at high harmonic orders, which we interpret to be a ‘revival’ of the HOMO phase, as the contribution of the HOMO-1 vanishes due to the gradual decrease of the autocorrelation function in the channel A with q . We checked that averaging over the experimental angular distribution leads to the same conclusions. Finally, other factors not included in our theory may bring additional spectral phase distortions, such as coupling between different ionization channels [29]. This emphasizes the need for a thorough characterization of the harmonic signal in order to identify and separate the nuclear and electronic ultrafast dynamics on the sub-fs timescale.

4. Conclusion

In conclusion, we have found that the relative amplitudes of the contributions of different ionization channels to HHG can be controlled through a fine-tuning of the laser intensity. More precisely, in N_2 we attribute the non-trivial HHG phase behavior over the spectral range to variations of the X- and A-channel relative amplitudes and phases. An analysis of the harmonic spectral phase in the region of the amplitude minimum thus revealed unexpected features not visible in the intensity-independent minimum. This opens up perspectives at several levels. Firstly, this should benefit the selection of single channels in order to better resolve structural and dynamical effects in HHG or when exploiting the harmonic dipole, e.g. for orbital tomographic reconstruction. Secondly, a control over the weight of ionization channels should provide insights into the electron dynamics occurring within the ion during tunnel ionization. Thirdly, the uncovered channel-dependent nuclear dynamics found in this work opens the possibility for interferometric measurement of the phase of the autocorrelation function, which could be explored over longer timescales using long trajectories or mid-IR laser fields. This also extends the field of HHG-based ultra-fast measurements to the study of correlated vibronic motion possibly launched by non-Frank–Condon transitions.

Acknowledgments

We thank R Murray and P Breger for their help with simulations and the experiments in CEA, respectively. We acknowledge financial support from the EU-FP7-ATTOFEL and ANR-09-BLAN-0031-01.

References

- [1] Corkum P B 1993 Plasma perspective on strong-field multiphoton ionization *Phys. Rev. Lett.* **71** 1994
- [2] Schafer K J *et al* 1993 Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff *Phys. Rev. Lett.* **70** 1599
- [3] Krausz F *et al* 2009 Attosecond physics *Rev. Mod. Phys.* **81** 163

New Journal of Physics **14** (2012) 023062 (<http://www.njp.org/>)

- [4] Itatani J *et al* 2004 Tomographic imaging of molecular orbitals *Nature* **432** 867–71
- [5] Haessler S *et al* 2010 Attosecond imaging of molecular electronic wavepackets *Nature Phys.* **6** 200–6
- [6] Vozzi C *et al* 2011 Generalized molecular orbital tomography *Nature Phys.* **7** 822–6
- [7] Shafir D *et al* 2009 Atomic wavefunctions probed through strong-field light–matter interaction *Nature Phys.* **5** 412–6
- [8] Baker S *et al* 2006 Probing proton dynamics in molecules on an attosecond time scale *Science* **312** 424–7
- [9] Haessler S *et al* 2009 Attosecond chirp-encoded dynamics of light nuclei *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **42** 134002
- [10] Li W *et al* 2008 Time-resolved dynamics in N₂O₄ probed using high harmonic generation *Science* **322** 1207–11
- [11] Wörner H J *et al* 2010 Following a chemical reaction using high-harmonic interferometry *Nature* **466** 604–7
- [12] Higuet J *et al* 2011 High-order harmonic spectroscopy of the cooper minimum in argon: experimental and theoretical study *Phys. Rev. A* **83** 053401
- [13] Wörner H J *et al* 2009 Observation of electronic structure minima in high-harmonic generation *Phys. Rev. Lett.* **102** 103901
- [14] Lein M *et al* 2002 Role of the intramolecular phase in high-harmonic generation *Phys. Rev. Lett.* **88** 183903
- [15] Lein M *et al* 2002 Interference effects in high-order harmonic generation with molecules *Phys. Rev. A* **66** 023805
- [16] van der Zwan E *et al* 2010 Two-center interference and ellipticity in high-order harmonic generation from H₂⁺ *Phys. Rev. A* **82** 033405
- [17] Kanai T *et al* 2005 Quantum interference during high-order harmonic generation from aligned molecules *Nature* **435** 470
- [18] Vozzi C *et al* 2005 Controlling two-center interference in molecular high harmonic generation *Phys. Rev. Lett.* **95** 153902
- [19] Boutu W *et al* 2008 Coherent control of attosecond emission from aligned molecules *Nature Phys.* **4** 545–9
- [20] Smirnova O *et al* 2009 High harmonic interferometry of multi-electron dynamics in molecules *Nature* **460** 972–7
- [21] Wörner H J *et al* 2010 Controlling the interference of multiple molecular orbitals in high-harmonic generation *Phys. Rev. Lett.* **104** 233904
- [22] Torres R *et al* 2010 Revealing molecular structure and dynamics through high-order harmonic generation driven by mid-IR fields *Phys. Rev. A* **81** 051802
- [23] Torres R *et al* 2010 Extension of high harmonic spectroscopy in molecules by a 1300 nm laser field *Opt. Express* **18** 3174–80
- [24] McFarland B K, Farrell J P, Bucksbaum P H and Gühr M 2009 High-order harmonic phase in molecular nitrogen *Phys. Rev. A* **80** 033412
- [25] Jin C, Le A-T and Lin C D 2011 Medium propagation effects in high-order harmonic generation of Ar and N₂ *Phys. Rev. A* **83** 023411
- [26] Farrell J, McFarland B K, Gühr M and Bucksbaum P 2009 Relation of high harmonic spectra to electronic structure in N₂ *Chem. Phys.* **366** 15–21
- [27] McFarland B K *et al* 2008 High harmonic generation from multiple orbitals in N₂ *Science* **322** 1232–5
- [28] Smirnova O *et al* 2009 Strong-field control and spectroscopy of attosecond electron–hole dynamics in molecules *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **106** 16556–61
- [29] Mairesse Y *et al* 2010 High harmonic spectroscopy of multichannel dynamics in strong-field ionization *Phys. Rev. Lett.* **104** 213601
- [30] Le A-T *et al* 2009 Uncovering multiple orbitals influence in high harmonic generation from aligned N₂ *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **42** 211001
- [31] Jin C *et al* 2012 Intensity dependence of multiple orbital contributions and shape resonance in high-order harmonic generation of aligned N₂ molecules *Phys. Rev. A* **85** 013405

Molecular orbital tomography from multi-channel harmonic emission in N₂

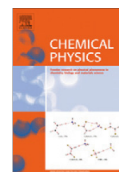
Z. Diveki, R. Guichard, J. Caillat, A. Camper, S. Haessler, T. Auguste, T. Ruchon, B. Carré, A. Maquet, R. Taïeb and P. Salières.

Chemical Physics **414**, 121–129 (2013),
DOI :10.1016/j.chemphys.2012.03.021.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Chemical Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemphysMolecular orbital tomography from multi-channel harmonic emission in N₂Z. Diveki^{a,*}, R. Guichard^{b,c}, J. Caillat^{b,c}, A. Camper^a, S. Haessler^d, T. Auguste^a, T. Ruchon^a, B. Carré^a, A. Maquet^{b,c}, R. Taïeb^{b,c}, P. Salières^a^a CEA-Saclay, IRAMIS, Service des Photons, Atomes et Molécules, 91191 Gif-sur-Yvette, France^b UPMC Université Paris 6, UMR 7614, Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05, France^c CNRS, UMR 7614, LCPMR, Paris, France^d Photonics Institute, Vienna University of Technology, Gußhausstraße 27/387, 1040 Vienna, Austria

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 28 April 2012

Keywords:

High-order harmonic generation
Strong field physics
Molecules

ABSTRACT

High-order harmonic generation in aligned molecules can be used as an ultrafast probe of molecular structure and dynamics. By characterizing the emitted signal, one can retrieve information about electronic and nuclear dynamics at the attosecond timescale. In this paper, we discuss the theoretical and experimental aspects of molecular orbital tomography in N₂ and investigate the influence of multi-channel ionization on the orbital imaging. By analyzing the harmonics' spectral phase as a function of the driving laser intensity, we address two distinct cases, which in principle allow the orbital reconstruction. First, the contributions from two molecular orbitals could be disentangled in the real and imaginary part of the measured dipole, allowing to reconstruct both orbitals. Second, by decreasing the driving laser intensity, the transition from a multi-channel to a single-channel ionization regime is shown. The latter approach paves the way towards the generalization of tomography to more complex systems.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The fast development in laser technology provided a tool to study the rearrangements of molecular nuclei during a chemical reaction on the femtosecond (1 fs = 10⁻¹⁵ s) timescale [1]. The next challenge is to observe charge rearrangements occurring in the molecular structure after photoexcitation. The molecular energy difference between electronic states can reach up to several (tens of) eVs, leading to dynamic processes taking place on the attosecond (1 as = 10⁻¹⁸ s) timescale and spatially confined to sub-nanometer scaled volumes [2]. Achieving such spatio-temporal resolution would allow investigating many fundamental processes in physics, chemistry and biology and most importantly, would provide a route to control them.

Attosecond pulses are now routinely produced using a process called high-order harmonic generation (HHG) [3,4]. This highly non-linear interaction occurs when intense infrared (IR) laser pulses are focused in atomic or molecular gas jets. This process can be described by a succession of three steps [5–7] where: first, the strong laser field creates a Coulombic barrier through which an electron can tunnel in the continuum within a fraction of one optical half-cycle (step i), thus creating a coherent superposition of bound- and continuum electronic wave-packets (EWP). Second, the continuum EWP is accelerated away and then back to the ionic

core (step ii). Finally, the recollision of the EWP with the core may result in recombination with emission of an attosecond burst XUV photons (step iii). For a multi-cycle laser pulse, this process is repeated every half-cycle resulting in the emission of a train of attosecond pulses, the spectrum of which is composed of odd harmonics of the fundamental laser frequency. These isolated- or trains of attosecond pulses can now be precisely characterized temporally [8–11].

Their applications to attosecond spectroscopy follow two different directions. The first one relies on a well characterized harmonic source and exploits a conventional pump–probe scheme where the generated attosecond pulses are used to excite or probe ultrafast dynamics in a target system [12,14–17]. In the second one, called self-probing scheme, harmonics are generated directly in the target system and the information carried by the attosecond emission is recovered by precisely characterizing it. It exploits the fact that the re-colliding EWP “probes” the ionic core, with Ångström or Broglie wavelength, attosecond duration and sub-driving laser cycle excursion time. The molecular structure and dynamics become accessible on their own natural dimension with unprecedented temporal resolution. More precisely, this structural and dynamic information is encoded in the recombination dipole moment, i.e. the amplitude, phase, polarization (e.g. ellipticity) of the harmonic emission. One thus gets access to static parameters such as internuclear separation [18–21], or orbital symmetry [22,25,26] but also to rotational- [27,24], vibrational- [28,29,31,32] and electronic- [33,34] dynamics occurring in the molecule. The attosecond

* Corresponding author.

E-mail address: diveki@gmail.com (Z. Diveki).

mission is also sensitive to correlated multi-electron effects, such as intra-ionic transitions during the EWP recombination [35]. The combination of the self probing scheme with an additional pumping laser pulse inducing for instance a photo-dissociation, allows solving the temporal evolution of an ultrafast chemical reaction [6,37].

In this article we focus on a very specific implementation of the self-probing scheme called molecular orbital tomography, first proposed by Itatani et al. [38]. It allows for the reconstruction of the amplitude and phase of the molecular orbital involved in the emission process from the advanced characterization of the harmonic emission. This promising technique “measures” the valence orbitals of complex molecules, and most importantly bears the potential of following in real time their distortion during an excitation, e.g., chemical reactions, on an attosecond timescale. However, several theoretical and experimental challenges must be overcome before reaching this goal. One of them is raised by the simultaneous contribution of multiple ionization channels to HHG [33,39,40]. It results in a harmonic emission built from the coherent sum of multiple contributions that drastically complicates the retrieval of information on individual orbitals. By reviewing the results of Haessler et al. [34] and Diveki et al. [41] obtained

N_2 and supporting them with additional measurements, we show that, in specific experimental conditions, the existence of multi-orbital contributions does not prohibit the application of molecular orbital tomography. It is then even possible to reconstruct the wavefunctions of the two highest occupied molecular orbitals (HOMO and HOMO-1) contributing to HHG. In the general case, we propose a method allowing us to identify multi-orbital contributions. By decreasing the driving laser intensity, we then show that the contributions of the lower lying orbitals become negligible. The generalization of this approach may simplify the construction of single radiating orbitals.

The article is organized as follows. In Section 2, we shortly describe the theoretical methods used throughout this work. The basic principles of molecular orbital tomography are reviewed and we discuss the possible theoretical and experimental obstacles together with the possibilities of improvement. The experimental methods are detailed in Section 3 and applied to the case of N_2 . The results are presented and discussed in Section 4. We first investigate the separation of the different orbital contributions (section 4.1) and perform orbital tomographic reconstruction. We then study the possibility of selecting a single contribution (section 4.2). We compare the laser intensity dependence of the liberated intensity and phase of the harmonic emission and show that the latter is a very sensitive probe of multi-orbital contributions. Finally, we conclude in Section 5.

Theoretical models

1. Principles of the self-probing scheme

Molecular orbital tomography has its origins in the self-probing scheme which is derived from the quantum description of HHG. The harmonic field is determined by the Fourier transform of the acceleration of the induced molecular dipole. Through the Ehrenfest theorem, the harmonic signal can be expressed in three different dipole forms (f): acceleration ($\hat{\mathbf{a}}$), velocity ($\hat{\mathbf{v}}$), length ($\hat{\mathbf{r}}$) [43]. In principle, all forms are equivalent, however due to various approximations defined hereafter, they may not give the same result [4,45]. It is assumed that the laser does not induce multi-electron effects (single active electron approximation, SAE) and that the fluence of the ionic core on the freed EWP is negligible with respect to the strong laser field (strong field approximation, SFA). Using these approximations, and restricting to the contribution

of the shortest possible EWP trajectories [42], the harmonic dipole can be factorized into three main terms: the tunnel ionization amplitude (γ), the continuum acceleration amplitude (a), describing the accumulated phase and wave-packet spreading, and the recombination (\mathbf{d}) [7,46–49]. The choice of the dipole form affects only the recombination dipole moment (RDM). The harmonic dipole then writes:

$$\mathbf{D}(\omega, I_L, \theta) = \eta_f \gamma(\mathbf{k}, I_L, \theta) a(\mathbf{k}, I_L) \mathbf{d}^f(\mathbf{k}, \theta), \quad (1)$$

where η_f is a pre-factor depending on the dipole form, $\mathbf{d}^f(\mathbf{k}, \theta) = \langle \psi_0(\theta) | \mathbf{d}^f | \psi_c(\mathbf{k}) \rangle$ is the complex RDM vector in the f form with ψ_0 and ψ_c being the ground and continuum states of the electron, respectively, θ is the angle between the main axis of the molecule and the polarization of the driving laser field, I_L is the intensity of the driving laser, ω is the angular frequency of the emitted harmonic and \mathbf{k} is the asymptotic wavevector of the continuum electron. The energy conservation law connects the wavenumber of the EWP with ω through (in a.u.):

$$\omega = \frac{k^2}{2} + I_p, \quad (2)$$

where I_p is the ionization potential. The direction of \mathbf{k} is assumed parallel to the driving laser polarization that corresponds to the z direction in the laboratory frame, where y represents the propagation direction of the generating laser beam, x being perpendicular to both directions. The molecular frame, defined by the main axis of the molecule, z' , and its secondary axis x' , corresponds to a rotation of angle θ of the laboratory frame around the axis y ($=y'$).

Most of the information on the molecular structure and dynamics is encoded in the RDM. The latter can be retrieved from fully characterized HHG if one can calibrate for the first three terms in Eq. (1). Such a calibration could be performed using HHG from an atomic gas with same ionization potential under the same experimental conditions, provided that its RDM can be calculated or is known from other experiments [52]. Indeed, within the SFA, the factor $a(\mathbf{k}, I_L)$ is determined by the laser intensity I_L and is considered independent of the target, whether it is an atom or a molecule, if they have the same I_p . In the case of molecules [50], the tunneling ionization probability γ contains two factors: the first one is mainly described by the exponential behavior of tunnel ionization (Keldysh-theory, [51]), and is considered to be the same for atoms and molecules if I_p and I_L are identical. The molecular orbital geometry is accounted for by the second factor $R(\theta)$ which also depends on the laser intensity. Therefore, from the first three terms in Eq. (1), only $R(\theta)$ remains after calibration of the molecular signal by the reference atom emission. $R(\theta)$ has to be retrieved either theoretically or by measurements [50,53–55]. Note that the calibration also gets rid of η_f and eliminates the problem of characterizing the spectral response of the detector. However, reference atoms may introduce some difficulties: any structural features in their response, like Cooper minima or resonances [35], may spoil the orbital reconstruction if the reference RDM is not precisely calculated. Moreover, reference atoms do not exist for all molecules, hence theoretically constructed references may be needed.

With the described calibration, the self-probing scheme allows us to access the complex RDM vector:

$$\mathbf{d}^f(\mathbf{k}, \theta) = \frac{1}{R(\theta)} \frac{\mathbf{D}(\omega, I_L, \theta)}{D_{\text{ref}}(\omega, I_L)} \mathbf{d}_{\text{ref}}^f(\mathbf{k}), \quad (3)$$

where $\mathbf{d}_{\text{ref}}^f$ is the reference atom RDM and $D_{\text{ref}}(\omega, I_L)$ is the corresponding measured harmonic signal, which are scalar quantities. Eq. (3) implies that the complete characterization (in amplitude and phase for both vector components) of the harmonic emission

from a molecule and from a reference atom gives direct access to the complex recombination dipole moment in the molecular frame.

2.2. Principles of molecular orbital tomography

Itatani et al. [38] proposed to go one step further in the analysis of the RDM. Using the plane wave approximation (PWA) for the continuum states $|k\rangle(\psi_c(\mathbf{k}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'))$, the molecular orbital itself can be expressed from the RDM by performing an inverse spatial Fourier transform. The different aspects of molecular orbital tomography are detailed in [43].

Since no induced dipole exists in the laser propagation direction, the contribution of the molecular orbital to the RDM is defined as the 2 dimensional projection onto the plane perpendicular to the propagation of the laser: $\tilde{\psi}_0(x', z') = \int \psi_0(x', y', z') dy'$. Consequently, an orbital with an odd symmetry in y' will not contribute to the dipole. Now we derive the tomographic orbital reconstruction in the length form where the dipole operator is $\hat{\mathbf{d}}^r = \mathbf{r}'$ and we assume that the molecular orbital is real valued. Then the u -component ($u = x', z'$) of the dipole matrix element in the molecular frame writes:

$$d_u^r(\mathbf{k}) = \langle \psi_0 | u | k \rangle = \iint u \psi_0(x, z') e^{i(k_x x' + k_z z')} dx' dz'. \quad (4)$$

By performing an inverse Fourier transform of the recombination dipole moment, one can now express the molecular orbital as:

$$\psi_0^u(x', z') = \frac{\mathcal{F}_k \rightarrow \mathbf{r}'[d_u^r(k_x', k_z')]}{u}, \quad (5)$$

while in the velocity form, where the dipole operator is $\hat{\mathbf{d}}^p = -i\nabla_{\mathbf{r}'}$, the orbital is expressed as:

$$\psi_0^u(x', z') = \mathcal{F}_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{r}'} \left[\frac{d_u^p(k_x', k_z')}{k_u} \right]. \quad (6)$$

Due to the different approximations and in particular the SFA, the two forms are not equivalent. While there is no consensus on which form gives more precise orbital reconstructions, there may be technical reasons to prefer one or the other. For instance, if ψ_0 has a nodal plane containing the x' or z' axis (like π_g, π_u, σ_u orbitals), one will run into numerical problem when dividing by x' and z' in Eq. (5). This problem is absent in the velocity form, since one divides by k_u .

The characterization of the harmonic emission provides points in the Fourier space, located at the positions (k_x', k_z') defined by (i) the energy conservation law, Eq. (2), where $k^2 = k_x'^2 + k_z'^2$; (ii) the re-collision angle θ . For a given θ , the harmonic spectrum gives access to a slice in one quadrant of the Fourier space. The inverse spatial Fourier transform of such a slice corresponds to a 2D projection of the molecular orbital onto the perpendicular plane with respect to the direction given by θ ; this is the Fourier slice theorem. By exploring the whole Fourier space, i.e. changing the re-collision angle θ from 0 to 2π , the orbital is probed from all directions, allowing the reconstruction of the 2D orbital in real space. For symmetric molecules, which is the case for N_2 considered here, one needs to measure θ from 0 to $\pi/2$, and to determine the orbital symmetry. Its measurement requires control over the trajectory of the tunnel ionized electron in HHG, to transfer the information on a possible sign change between the lobes of the orbital into the harmonics' phase or polarization. It is probable that an additional second order harmonic laser beam with controllable delay with respect to the driving laser and polarized perpendicular to it meets the requirements [26]. Another approach for the symmetry determination is based on the a priori knowledge of the relation between the orbital symmetry and the polarization map of the harmonics, as proposed by Hijano et al. [25].

The 2D reconstructions performed using the dipoles along the x' and z' axes, $\psi_0^x(x', z')$ and $\psi_0^z(x', z')$, should in principle be equivalent. However, due to the discrete angular and frequency sampling of the Fourier space and to the approximations, this is in general not the case. Therefore, we choose to define the reconstructed molecular orbital as the average of the two components:

$$\psi_0(x', z') = \frac{1}{2} (\psi_0^x(x', z') + \psi_0^z(x', z')). \quad (7)$$

The proposal of tomographic orbital reconstruction raised a lot of scientific discussions [63–65,62] about its interpretation, generality and the errors caused by the approximations, and in particular, by the PWA.

Another effect that sparked much debate is the presence of multi-orbital contributions. Further on, we concentrate on the problem and investigate two experimental approaches to overcome this problem.

2.3. Multi-orbital contributions to HHG

In contrast to rare-gas atoms, in molecules, the separation of the highest occupied energy levels may be reduced to few eVs, like N_2 : $\Delta I_p = I_p(\text{HOMO}) - I_p(\text{HOMO} - 1) \approx 1.4$ eV. When such a molecule is exposed to high laser intensities, tunnel ionization may occur from different orbitals simultaneously creating different ionization channels [39,33]. The channel that connects the neutral ground state to the ionic ground state (the X state obtained by ionizing from the HOMO in Koopmans' approximation) is called channel, while the channel that leads to the first excited ionic state (the A state obtained by ionizing from the HOMO-1) is called channel. Therefore, the tunnel ionized electron leaves its parent ion in a coherent superposition of these states. In a first approximation to describe HHG from this multi-channel system, we neglect the coupling, relaxation or excitation between the channels. Therefore, the molecular dipole reads in the length form:

$$\mathbf{D}(\omega, I_L, \theta) = \sum_i \gamma_i(\omega, I_L, \theta) a_i(\omega, I_L) \mathbf{d}_i^r(\omega, \theta), \quad (8)$$

where $i = X, A$. The weight of each channel is given by the product of the tunnel ionization (γ_i) and the continuum acceleration (a_i) amplitudes. The lower lying orbital has a higher ionization potential than the HOMO so that the Keldysh exponential factor in γ_A is smaller than in γ_X . However, the electrons tunnel ionize more easily along the most spatially extended component of the orbital. Therefore, the difference in the geometry of the two orbitals will play an important role through $R(\theta)$. In the case of N_2 , the HOMO has a maximum probability to ionize when the molecule is aligned parallel to the driving laser field ($\theta = 0^\circ$) and a minimum in the perpendicular case ($\theta = 90^\circ$). The situation is opposite for HOMO-1 that has a nodal plane along the molecular axis resulting in minimum probability at 0° but a large probability at 90° . It is around this angle that the HOMO-1 contribution is expected to become significant. Moreover, generally, for higher-order harmonics with frequencies beyond the cut-off for the HOMO, the contribution of the HOMO-1 should be favored, due to its larger ionization potential [39]. This should result in an increase of the relative contribution of the continuum amplitude a_A with respect to a_X .

3. Experimental methods

The application of the principles of molecular orbital tomography in the experiments is very demanding. The difficulty comes from the fact that one has both to control finely the alignment of the molecules and to characterize thoroughly the harmonic emission. In our setup, this requires the fine control of three different laser beams in two Mach-Zehnder interferometers. All three beams

is focused into the N₂ supersonic gas jet with a $f = 1$ m lens. The first beam induces non-adiabatic molecular alignment [56–58]. The 120 fs laser pulse, propagating collinearly with the generating (driving) pulse ($y = y'$), and focused at $I \approx 0.5 \times 10^{14}$ W/cm², creates a rotational wave-packet which rephases periodically, aligning the molecules along its polarization (z') that makes an angle θ with the generating beam polarization (z).

The second beam, which is annular and of 50-fs duration, is focused at an intensity that can be varied in the range $7\text{--}1.3 \times 10^{14}$ W/cm² with a combination of a polarizer and a half-wave plate. It induces HHG at the half-revival of the rotational wave-packet. The detected harmonic signal is then the result of a coherent averaging of the single molecular response over the alignment distribution of the molecules at half revival.

A precise determination of the angular dependence of the single molecule radiating dipole requires in principle to deconvolve the macroscopic signal from this alignment distribution, except in the case of a high degree of alignment [59,60]. In our experimental conditions, we estimate the degree of alignment: $\langle \cos^2 \psi \rangle \approx 0.6$, where ψ is the molecular angle with respect to the aligning laser polarization. This corresponds approximately to a width of the alignment distribution of about 30°. In the following, we do not deconvolve the experimental data from this distribution.

The third beam, called dressing beam, is focused at a moderate intensity ($\approx 10^{11}$ W/cm²) that does not perturb the harmonic emission. It propagates along with the driving and aligning beams and while the latter two are cut out by an iris, it is refocused together with the harmonic beam into the detection chamber where they induce 2-photon XUV + IR ionization of a target gas. The photoelectrons are detected with a magnetic bottle electron spectrometer. In this article, we perform the measurement of the spectral amplitude and phase of the z component of the dipole (i.e., the component parallel to the generating laser), that was preferentially reflected (s-polarization) by two gold-coated mirrors. Characterizing also the $-x$ (orthogonal) component is extremely difficult since it would require combining the above techniques with polarimetry at the expense of the number of harmonic photons [61].

The phase characterization is performed using the Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of two-photon Transitions (RABBIT) technique [8]. It yields the group delay (GD) at the q th ordered side-bands (SB): $\text{GD}_q = (\phi_{q+1} - \phi_{q-1})/2\omega_0$, where $\phi_{q,\pm 1}$ are the phases of two consecutive odd harmonics and ω_0 is the fundamental laser frequency. RABBIT detects only the spectral phase but it is not able to measure the phase variation with alignment angle at a fixed harmonic order nor the absolute phase difference with Ar. Our calibration procedure imposes that (1) the phase of harmonic 15 is the same as in Ar for all N₂ alignments and for all intensities. By doing so, we add an ω -independent phase term $\phi_0(\theta)$. Hence it does not change the spectral characteristics of the dipole. Next, it imposes (2) the same phase value for harmonic 7 (which is a consequence of (1) plus the GD normalization at sideband 16). This is the consequence of the instability in absolute timing measurements: all the GD curves are then normalized at sideband 16 to a typical GD value of Ar. (2) results in the removal of a rear phase as a function of harmonic order that is specific to each laser intensity and alignment angle. This is justified by the measurements of only small variations of the low order harmonic phase with θ [79] using a two-source interferometry technique [3,13]. Therefore, the variations of the total dipole phase are modeled by a small linear term, but they are not washed out. Finally, we used the GDs measured in Ar to determine the effective generating laser intensity in the gas jet, since the slope (GDD Δt_e related to the attochirp) of the plateau region is directly connected to I_L [8].

The orbital tomography is derived in the molecular frame; therefore, our measured RDM has to be transformed to it from

the laboratory frame. By assuming that the induced dipole has a negligible x -component, the RDM writes in the molecular frame (x', y', z') as follows:

$$d'_{x'} = d'_{\parallel} \sin \theta, \quad (9)$$

$$d'_{z'} = d'_{\parallel} \cos \theta, \quad (10)$$

where $d'_{z'}$ is induced along the main molecular axis while $d'_{x'}$ is perpendicular to it.

4. Results and discussion

4.1. Separation of the contributions from the HOMO and HOMO-1 in N₂

The questions that now arise are: (a) how do the two orbital contributions interfere in the total harmonic signal? and more interestingly (b) how do they manifest in the tomographic reconstruction? Is it still possible to reconstruct a meaningful orbital? In our procedure of dipole extraction (see Eq. (3)), we calibrated the measured N₂ harmonic signal with the measured Ar signal to remove the tunnel ionization and the continuum acceleration factors. However, this calibration is not valid for the HOMO-1 since its ionization potential is not equal to the one of Ar. Therefore, the calibration process does not remove the amplitude ratio and phase difference terms between the HOMO and the HOMO-1.

The dipole phase is the most crucial element for the tomographic reconstruction, as dictated by the importance of the phase for the outcome of a Fourier transform. So let us study the phase difference between the HOMO-1 and the HOMO contributions in Eq. (8):

$$\Delta\varphi_{\text{tot}}(\omega) = \Delta\varphi_{\text{ion}}(\omega) + \Delta\varphi_{\text{con}}(\omega) + \Delta\varphi_{\text{rec}}(\omega). \quad (11)$$

The most common tunnel ionization models [50,53,66] do not contain phase terms. Note that recent studies, like [67,68], are discussing the possibility of a tunnel ionization phase, though mostly in the context of coupled ionization channels. Therefore, we assume that $\Delta\varphi_{\text{ion}}(\omega) = 0$.

During the second stage of the process, the electrons in the continuum are mainly governed by the driving laser. Using the saddle-point approximation for the molecular dipole, it can be shown that [34,43,69]: $\Delta\varphi_{\text{con}}(\omega) \approx -\Delta\varphi_p \tau_{\omega}$, where τ_{ω} is the average excursion time of the trajectory corresponding to the emission of harmonic ω . $\Delta\varphi_{\text{con}}(\omega)$ can be controlled through the intensity of the driving laser (I_L), since it affects the excursion time of the EWP. As shown in Haessler et al. [34], this term varies over the observed spectral range at a given I_L and the phase difference for the 25th harmonic order at $I_L = 1.2 \times 10^{14}$ W/cm² is $\Delta\varphi_{\text{con}}(25\omega_0) \approx -\pi$, varying slowly by $\pm 0.2\pi$ between harmonics 17 and 31.

In the PWA, the symmetry of the molecular orbitals, the dipole form and the properties of the Fourier transform directly determine the RDM. The HOMO and HOMO-1 orbitals of N₂ have σ_g and π_u symmetry, respectively. In the length form, the HOMO PW dipole is then purely imaginary valued, $\varphi_{\text{rec}}^{\text{HO}}(\omega) = \pi/2$, while the HOMO-1 PW dipole is purely real valued, $\varphi_{\text{rec}}^{\text{HO-1}}(\omega) = \pi$. Hence, the two are shifted in phase by $\Delta\varphi_{\text{rec}}(\omega) = \pi/2$. In [34], it was shown that this conclusion still holds for Coulomb Wave (CW) dipoles in the limited experimentally-accessible spectral range. When considering Scattering Wave (SW) dipoles, this can be considered a crude but still meaningful approximation in the same limited spectral range.

Therefore, in these specific generation conditions, $\Delta\varphi_{\text{tot}} \approx -\frac{\pi}{2}$ in the considered spectral range. The answer to question (a) is thus that the two orbital contributions are approximately disentangled in the real and imaginary parts of the measured dipole. The answer to question (b) is that the HOMO orbital can be reconstructed from

the imaginary part, while the HOMO-1 from the real part of the measured recombination dipole moment (provided that an additional rotation in the complex plane is performed to account for the Coulomb phase shift).

Figs. 1(e) and (f) show the experimental reconstructions for the HOMO and HOMO-1 orbitals performed at $I_L = 1.2 \times 10^{14}$ W/cm² (from [34]). The emission from N₂ molecules rotated from 0° to 90° with a step size of 10° was characterized in the spectral range covering harmonic 17 to 31. For comparison, we plot in Fig. 1(a) and (b) the Hartree–Fock (HF) HOMO and HOMO-1 orbitals, and in (c and d), these orbitals “filtered” in the experimental spectral range. More precisely, the PW dipole for each orbital was filtered to account for the limited harmonic range H17–31, that corresponds to $1.39a.u. < k < 1.88a.u.$ using the heuristic relation: $\omega = \frac{k^2}{2}$. The latter is used instead of Eq. (2) in order to take into account the additional acceleration of the returning EWP in the ion field that is missing in the PWA. The tomographic procedure was then applied to the filtered dipoles to recover the orbitals. For both the HOMO and HOMO-1 experimental reconstructions, the main distortions compared to the HF orbitals are coming from the limited experimental spectral range, as shown by the good agreement with the filtered HF orbitals. In particular for the HOMO, the three lobes with alternating signs are well recovered in the experimental reconstruction. This demonstrates the feasibility of accessing both the amplitude and the phase of valence orbitals.

The above reconstructions have been made possible by the fact that: $\Delta\varphi_{tot} \approx -\frac{\pi}{2}$. When changing the generation conditions, and in particular I_L , $\Delta\varphi_{tot}$ deviates from $-\pi/2$ and mixes the two contributions. In order to illustrate this point, we present in Figs. 1(g) and (h) reconstructions performed at $I_L = 1.0 \times 10^{14}$ W/cm². While the HOMO central lobe is weakly affected, the two side lobes have a much less negative amplitude and additional lobes appear in the direction perpendicular to the molecule. This demonstrates how sensitive the reconstruction is to the generation conditions. One may even reach $\Delta\varphi_{tot} \approx -\pi$ leading to a destructive interference, so-called dynamical interference, already observed in CO₂ [33]. Furthermore, in the general case, one may have more than two orbitals contributing to the harmonic signal, again like in CO₂ where HOMO-2 also contributes, preventing the use of the above

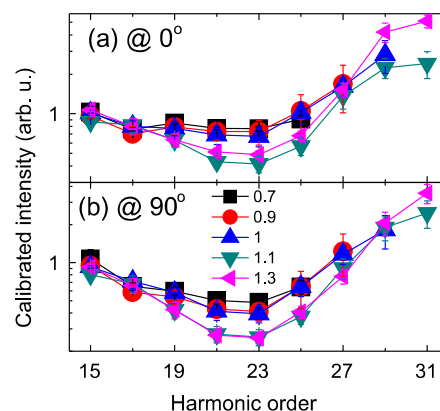


Fig. 2. Calibrated harmonic intensities for N₂ molecules aligned parallel (a) and perpendicular (b) to the driving laser. The laser intensities are expressed in units 10^{14} W/cm². The error bars show the standard deviation of about five measurements; their size is close to the size of the data symbols.

“trick” for performing tomography. It is thus crucial to find conditions where a single orbital is contributing. Intuitively, one may think that by decreasing the intensity of the driving laser, the probability of tunnel ionization from the lower orbitals should decrease faster than for the HOMO which may at some point become dominant. However, before applying the tomographic procedure, we need a criterion to decide whether we have single or multi-orbital (channel) contributions.

4.2. Selection of the HOMO contribution in N₂

4.2.1. Study of the minimum in the HHG spectra

We may first consider the calibrated harmonic intensity for different values of I_L and look for a dynamical interference: the destructive interference should result in a minimum in the harmonic spectrum [33]. Changing I_L modifies $\Delta\varphi_{tot}$ and results in shift of the spectral position of the minimum. Such an I_L -dependence

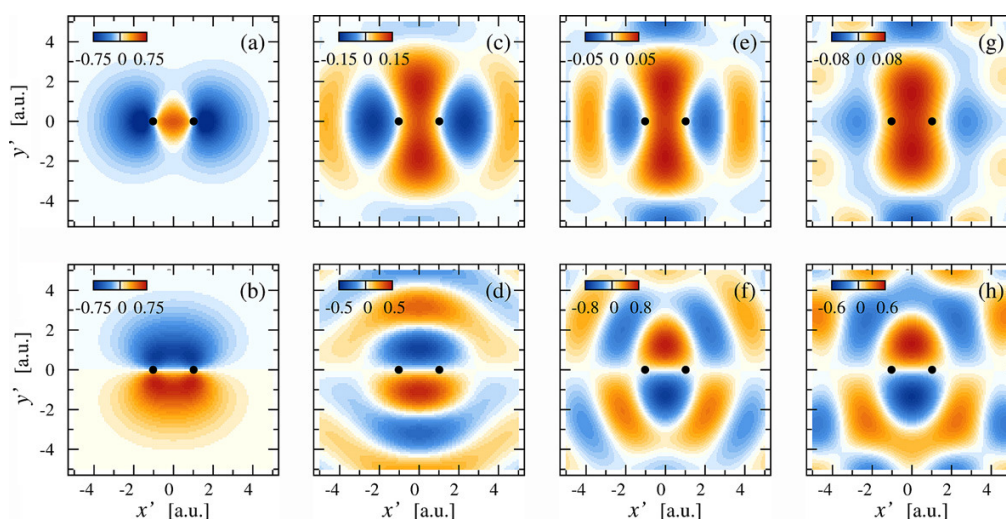


Fig. 1. Orbital tomographic reconstructions. Hartree–Fock calculations for the HOMO (a) and HOMO-1 (b) of N₂ molecules. The same theoretical simulations filtered in the experimental spectral range H17–31 for HOMO (c) and HOMO-1 (d). HOMO (e) and HOMO-1 (f) orbitals reconstructed from the experimentally characterized dipole in the H17–31 spectral range at $I_L = 1.2 \times 10^{14}$ W/cm² (from [34]). HOMO (g) and HOMO-1 (h) orbitals reconstructed at $I_L = 1.0 \times 10^{14}$ W/cm². Each figure is normalized separately.

imum position is a signature of multi-orbital HHG. Fig. 2(a) and (b) show the calibrated intensity of the total dipole measured in N₂. The molecules were aligned (at the half-revival of the rotational wavepacket) parallel ($\theta = 0^\circ$) and perpendicular ($\theta = 90^\circ$) to the driving laser polarization. Due to the symmetry properties of the valence orbitals, two extreme cases can be studied: when mainly the HOMO is contributing (parallel case) and when both HOMO and HOMO-1 are present (perpendicular case). For both alignments, at all intensities, there is a clear minimum in the spectra, almost the same harmonic order H23 (36 eV). While the minimum does not shift when increasing I_L , it gets slightly deeper. Relying only on these results, one would conclude that this minimum is related to a destructive interference occurring in a single HHG channel (Coulomb-like minimum). But we cannot exclude the possibility of multi-orbital contributions not sufficiently dephased to produce a clear interference in the investigated I_L range.

These results are consistent with those presented in the literature. Several groups have observed this minimum for different driving laser intensities, wavelengths and molecular alignments [30–73], but the minimum was not observed to move significantly, even though the exact position differed slightly within a few eV range. Farrell et al. [74] could observe a slightly moving minimum in the spectrum between H23 and H27 by changing both the intensity and the molecular alignment. While relating it to multi-orbital contributions, they recognized that a “field-free static model of the molecule is insufficient to explain the observations”. Mairesse et al. [3] attributed it tentatively to multi-electron effects. Two theoretical studies reported a spectral minimum. First, a minimum at 5 eV was reported by Jin et al. [75] in an effort to explain the results shown in Wörner et al. [72], using only the HOMO and including macroscopic effects. The minimum resulted from a change of sign of the scattering-wave HOMO RDM at 50 eV and $\theta = 0^\circ$ and angular averaging shifted the minimum towards lower energy. More recently, they showed that a minimum (around 38 eV) could also be obtained at $\theta = 90^\circ$ due to the fast dropoff of the HOMO RDM at this angle [82]. The combination with the macroscopic wavepacket for a 1200-nm driving laser resulted in a slight shift of the minimum with increasing I_L . At high I_L , the minimum disappears due to the emergence of the HOMO-1 contribution. Another interpretation for the spectral minimum was proposed by Harvey [6] and Smirnova and co-workers [77]: the spectral minimum could originate from the temporal filtering of the recombination pole moment due to the attosecond timescale of the emission process. The shape resonance occurring in N₂ around 30 eV could result in a spectral minimum at a higher energy when filtered on a 1 attosecond time scale. This would mean that the recombination pole recovered from HHG would not simply be the complex conjugate of the photoionization dipole. Up to now, there is no consensus in the community on the origin of the N₂ minimum.

2.2. Study of the calibrated HHG spectral phase

This shows the need for more sources of information. In the following, we analyze the spectral phase of the harmonic emission instead of the spectral amplitude. We show that the calibrated spectral phase is more sensitive to changes in the intensity of the driving field.

Figs. 3(a)–(c) show the measured group delays for different I_L in Ar and N₂ aligned parallel and perpendicular to the driving laser field, respectively. These are typical data for each laser intensity value, collected on different days. It was not feasible to acquire 1 data in one measurement run, because we have chosen a more precise, but rather slow scanning strategy: instead of making relatively fast series of RABBIT scans with varying intensity for each is and alignment angle, we chose to perform, for any given intensity, the three RABBIT measurements in Ar and N₂ ($\theta = 0^\circ, 90^\circ$) in a row. This assures that the calibration by the reference atom is cor-

rect (i.e. done with an Ar measurement under the precisely equal experimental conditions). While this strategy gives more precise results, it is much slower to implement (a triplet of RABBIT scans for one intensity takes about 1 h). The calibration by the reference atom should, however, remove any influences coming from the setup alignment, focusing geometry, laser beam profile, etc., which may drift from day to day.

Three main observations may be drawn from Fig. 3: (i) At low intensity ($I_L = 0.7 \times 10^{14}$ W/cm²), the three GD curves in (a,b,c) are very similar to each other. This appears clearly when they are plotted on top of each other, as shown in Fig. 5(a). (ii) At higher intensity, for N₂ (b,c), a dip appears for orders in the plateau region around harmonics 23–25, which increases with I_L and is always larger for perpendicular than for parallel alignment. (iii) At high I_L , towards the cut-off energies around side bands 26–30 in (b,c), the GD steeply increases for $\theta = 0^\circ$ and even more for $\theta = 90^\circ$. Such an increase is absent in the case of Ar, which rather shows the sign of saturation related to the cut-off harmonics. All the effects discussed in (i–iii) are transferred to the phase of N₂ calibrated by the one of Ar, Fig. 4(a) and (b). At the lowest intensities, the phase seems to be similar for both alignments (i). At higher intensity, the GD dip (ii) corresponds to a phase decrease around harmonics 23–27, followed by a phase increase (iii) at high orders 27–31. At $\theta = 0^\circ$ (Fig. 4(a)), there is little variation with I_L : all curves are grouped together. In contrast, at $\theta = 90^\circ$ (Fig. 4(b)), there is a strong variation when I_L reaches 1.1×10^{14} W/cm².

4.2.3. Discussion

In order to understand the physical origin of the phenomena observed in Figs. 3 and 4, we have derived theoretically the characteristics of the observed GDs in the case where a single orbital is contributing. Each of the three steps of HHG contributes to the total phase and we wrote from Eq. (11): $\varphi_{\text{tot}}(\omega) = \varphi_{\text{ion}}(\omega) + \varphi_{\text{con}}(\omega) + \varphi_{\text{rec}}(\omega)$. Assuming that the ionization phase is zero (see above), the group delay is obtained by deriving the total phase with respect to the frequency:

$$\text{GD}(\omega) = \frac{\partial \varphi_{\text{tot}}(\omega)}{\partial \omega} \approx \frac{\partial \varphi_{\text{con}}(\omega)}{\partial \omega} + \frac{\partial \varphi_{\text{rec}}(\omega)}{\partial \omega} \quad (12)$$

This means that the GD is determined by two terms: GD_{con}, the delay in the recombination time of the electron trajectory corresponding to each harmonic order, related to the different excursion times, and GD_{rec}, that is associated to the phase of the RDM. The first term is intensity-dependent and species-independent (for similar I_p s, within SFA); the second is intensity-independent and species- and θ -dependent. Fig. 5 presents both terms for Ar and the N₂ HOMO ($\theta = 0^\circ, 90^\circ$). The HOMO RDM were calculated using exact scattering waves [23] and averaged over the experimental alignment distribution. In the plateau region, GD_{con} increases linearly with harmonic order $\approx \Delta t_e \omega$ for short trajectories and saturates in the cutoff region. The GD_{rec} are slightly different for Ar, N₂ at 0° and 90° , with absolute values around 0 as, 80 as and 40 as, respectively. They do not vary much over the considered spectral range (partly due to the angular averaging), so that they mainly result in a global shift of the total GD. However, this shift is lost when we normalize the total GD curves to the same value (1100 as) at SB16, and all three curves just fall on top of each other as shown in Fig. 6(b) at an intensity of $I_L = 0.7 \times 10^{14}$ W/cm². This is true for all intensity values since I_L only changes the species-independent GD_{con}, as long as a single orbital (here the HOMO) contributes to the emission. Any deviation between the three curves when varying I_L can thus be directly attributed to the appearance of a significant HOMO-1 contribution.

The comparison with the experimental results obtained at $I_L = 0.7 \times 10^{14}$ W/cm² (Fig. 6(a), corresponding to point (i)) demonstrates that there is very little contribution from the HOMO-1

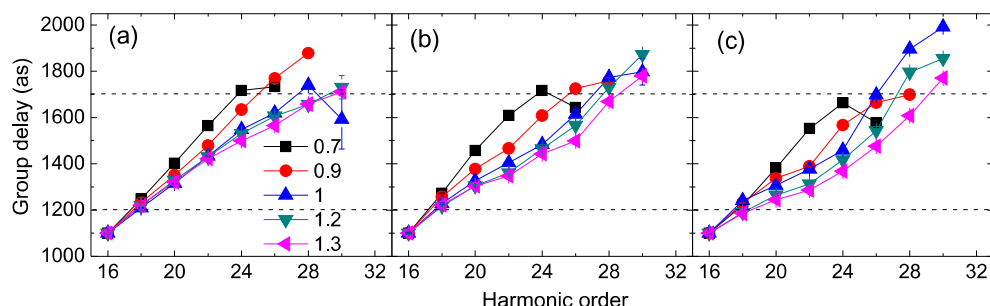


Fig. 3. Measured group delays of Ar (a), $N_2(\theta = 0^\circ)$ (b) and $N_2(\theta = 90^\circ)$ (c). The code of the symbols and the corresponding I_L values (in units of 10^{14} W/cm 2) are given in (). Horizontal dashed lines are drawn at 1200 as and 1700 as to make easier the comparison between the plots. The error bars are retrieved from the numerical analysis of the RABBIT trace; their size is comparable to the size of the data symbols.

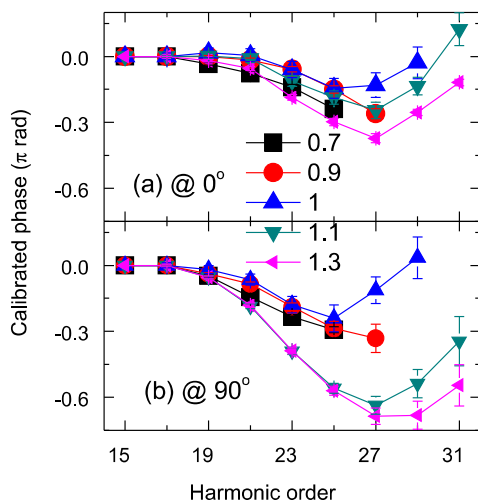


Fig. 4. Calibrated harmonic phases for N_2 molecules aligned parallel (a) and perpendicular (b) to the driving laser. The color codes and corresponding intensities are the same as in Fig. 3. The plotted phases are an average over 5 calibrated phase curves measured with the same I_L . The error bars are calculated from the calibration procedure; their size at low order is comparable or smaller than the data symbols. The phases at H15 and H17 are set to 0 by the calibration procedure (see text).

in this low intensity regime. It is mainly GD_{con} that determines the behavior of the GD curve while the RDM does not add any substantial GD. The non-linear behavior of tunnel ionization at low intensity thus efficiently selects the HOMO orbital contribution.

Note that there is a difference at high orders between measurements and calculations in Fig. 6: the measured group delays reach the cut-off saturation one order higher than the theoretical ones. One possible explanation relies in the SAE and single molecule calculations. Propagation effects are not taken into account which may contribute to the total dipole phase.

As a consequence of the above discussion, plotting the calibrated phase allows to remove ϕ_{con} and thus any I_L -dependent term as long as a single orbital is contributing. This is approximately the case at $\theta = 0^\circ$ in Fig. 4(a) since there is little evolution of the calibrated phase when varying I_L . This is also true at $\theta = 90^\circ$ for low intensity. However, for $I_L > 0.9 \times 10^{14}$ W/cm 2 , the strong deviation of the calibrated phase in Fig. 4(b) (point (ii)) indicates the presence of multi-orbital contributions, the interference of which is sensitive to the laser intensity.

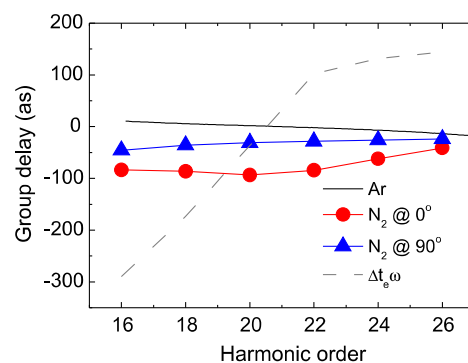


Fig. 5. Derivative of the RDM phases with respect to the harmonic frequency $\partial\phi_{rec}(\omega)/\partial\omega$ for Ar (black line), N_2 HOMO at $\theta = 0^\circ$ (red squares) and $\theta = 90^\circ$ (blue triangles). The gray dashed line represents the continuum group delay $\partial\phi_{con}(\omega)/\partial\omega$ calculated with SFA at $I_L = 0.7 \times 10^{14}$ W/cm 2 ; it is shifted by -1700 as for better visibility. The scattering-wave RDM of N_2 are averaged over the alignment distribution. The GD for Ar is retrieved from Jin et al. [75]. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

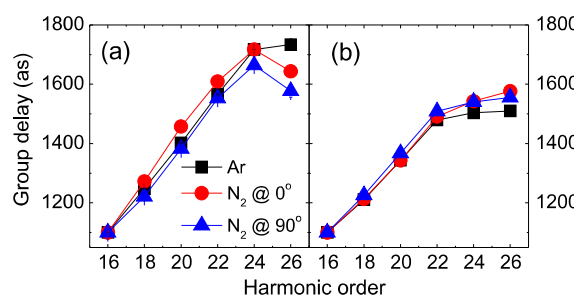


Fig. 6. Total group delay for $I_L = 0.7 \times 10^{14}$ W/cm 2 of Ar (black square), N_2 parallel (red circle) and perpendicular (blue triangle) alignment measured experimentally (a) and calculated (b) from the values presented in Fig. 5. All curves are normalized to 1100 as at sideband 16. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The emergence of the HOMO-1 contribution alone cannot explain the re-increase of the phase for higher harmonics observed in Fig. 4, point (iii). This could be interpreted as resulting from the nuclear dynamics, as shown by the modeling of our exper

ents [41]. The equilibrium distance of the ion in the A state is significantly different from that of the neutral molecule (and of the X state), so that ionization through this channel results in the coherent population of many vibrational states that induces ultrafast nuclear dynamics on the sub-fs time scale [28–30]. Consequently, the fast evolution of the nuclear autocorrelation function in channel A with ν decreases its contribution to the HHG and introduces an additional phase term, resulting in the re-increase of the phase (therefore of the GD) at high harmonic orders. Indeed, these orders correspond to the longest excursion times in the continuum (when the short trajectories are selected like in our experiment). This opens up the possibility to study the ultrafast nuclear dynamics in molecules, for instance by changing the wavelength of the driving laser while keeping all the other parameters constant. This could allow to control the excursion time of the continuum WP, and therefore, to probe the evolved nuclear wave-packet at different recollision times resulting in a monitoring of the dynamics of the nuclear oscillation.

Before closing, we would like to stress the striking difference between the fast variation with I_L of the calibrated spectral phase in Fig. 4(b), and the weak I_L -variation of the corresponding calibrated intensity in Fig. 2(b). The calibrated phase clearly shows that the phase jump over the spectrum is much smaller than π , which rules out destructive interference as a possible cause of the spectral minimum. The two effects (amplitude minimum and phase change) thus do not seem to be correlated and may have different origins. In any case, when the phase difference between two orbital contributions is of the order of $\pi/2$, as it is the case here, phase measurements are a much more sensitive probe than intensity measurements.

Summary and conclusions

We presented the principles of molecular orbital tomography and summarized the main difficulties that have to be overcome in order to extend it to other molecules or to pump–probe measurements.

We investigated the interesting phenomenon of multiple orbital contributions to the HHG in N₂. Studying the harmonic spectral phase as a function of the driving laser intensity and molecular alignment, we showed that it is a more sensitive probe of multi-orbital effects than is the harmonic intensity. By exploiting the formation encoded in the spectral phase, we found specific conditions in N₂ where the HOMO and HOMO-1 contributions are disentangled in the imaginary and real parts of the dipole, respectively. This allowed us to perform a tomographic reconstruction of both orbitals. Finally, supported by experimental results, we introduced a general approach to measure and evidence a single orbital contribution to the HHG. The decrease of the driving laser intensity provides proper conditions for drastically reducing interfering orbital contributions through the selection by tunnel ionization. Unfortunately, it also results in both a lower signal-to-noise ratio and a lower cut-off for the generated harmonics, which decreases the spatial resolution of the tomographic reconstruction. We thus could not perform a tomographic reconstruction at $I_L = 0.7 \times 10^{14}$ W/cm².

However, the use of driving lasers with longer central wavelength (λ_L), like mid-IR (MIR) lasers, would overcome this problem, since the cut-off frequency of the generated harmonics scales as: $\omega_{\text{max}} \sim I_L \lambda_L^2$. While keeping I_L low enough not to induce multi-channel HHG, MIR lasers further increase the spatial resolution [40]. The main drawback could be the reduced dipole which scales as λ_L^{-5} [80] and could prevent the measurement of the phase due to the low signal. However, phase retrieval algorithms [60] and improved phase matching conditions [81] may make it possible to perform tomographic reconstructions with high spatial resolution.

Even though the precision of the reconstructed orbitals is limited by the applied approximations like the PWA, we believe that tomographic reconstruction has an outstanding potential for measuring the temporal evolution of an orbital during, for instance, a chemical reaction. Observing the ultrafast distortions on the attosecond/femtosecond time scale would be a big step forward, even with a limited spatial resolution. Alternatively, chemical imaging with iterative techniques has been proposed theoretically to investigate, e.g., isomerization dynamics [64].

Acknowledgements

We thank R. Lucchese for providing us with the N₂ RDM and P. Breger for his help in the experiments. We acknowledge financial support from the EU-FP7-ATTOFEL and ANR-09-BLAN-0031-01.

References

- [1] A.H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* 104 (24) (2000) 5660.
- [2] F. Krausz, M.Y. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009) 163.
- [3] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T.S. Luk, I.A. McIntyre, K. Boyer, C.K. Rhodes, *J. Opt. Soc. Am. B* 4 (4) (1987) 595.
- [4] M. Ferray, A. L'Huillier, X. Li, L. Lompre, G. Mainfray, C. Manus, Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases, *J. Phys. B* 21 (3) (1988) L31–L35.
- [5] P.B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* 71 (13) (1993) 1994.
- [6] K.J. Schafer, B. Yang, L.F. Dimauro, K.C. Kulander, *Phys. Rev. Lett.* 70 (11) (1993) 1599.
- [7] M. Lewenstein, P. Balcou, M.Y. Ivanov, A. L'Huillier, P.B. Corkum, *Phys. Rev. A* 49 (3) (1994) 2117.
- [8] P.M. Paul, E.S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Auge, P. Balcou, H.G. Muller, P. Agostini, *Science* 292 (5522) (2001) 1689.
- [9] M. Hentschel, R. Kienberger, C. Spielmann, G. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, F. Krausz, *Nature* 414 (6863) (2001) 509.
- [10] Y. Mairesse, F. Quéré, *Phys. Rev. A* 71 (1) (2005) 011401.
- [11] G. Sansone, E. Benedetti, F. Calegari, C. Vozzi, L. Avaldi, R. Flammini, L. Poletto, P. Villoresi, C. Altucci, R. Velotta, S. Stagira, S. De Silvestri, M. Nisoli, *Science* 314 (5798) (2006) 443.
- [12] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, F. Krausz, *Nature* 419 (6909) (2002) 803.
- [13] X. Zhou, R. Lock, W. Li, N. Wagner, M.M. Murnane, H.C. Kapteyn, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 073902.
- [14] P. Tzallas, D. Charalambidis, N.A. Papadogiannis, K. Witte, G.D. Tsakiris, *Nature* 426 (6964) (2003) 267.
- [15] G. Sansone, F. Kelkensberg, J.F. Perez-Torres, F. Morales, M.F. Kling, W. Siu, O. Ghafor, P. Johnsson, M. Swoboda, E. Benedetti, F. Ferrari, F. Lepine, J.L. Sanz-Vicario, S. Zhrebtskov, I. Znakovskaya, A. L'Huillier, M.Y. Ivanov, M. Nisoli, F. Martin, M.J.J. Vrakking, *Nature* 465 (7299) (2010) 763.
- [16] S. Haessler, B. Fabre, J. Higuier, J. Caillat, T. Ruchon, P. Breger, B. Carré, E. Constant, A. Maquet, E. Mével, P. Salieres, R. Taieb, Y. Mairesse, *Phys. Rev. A* 80 (1) (2009) 011404.
- [17] E. Goulielmakis, M. Schultze, M. Hofstetter, V.S. Yakovlev, J. Gagnon, M. Uiberacker, A.L. Aquila, E.M. Gullikson, D.T. Attwood, R. Kienberger, F. Krausz, U. Kleineberg, *Science* 320 (5883) (2008) 1614.
- [18] M. Lein, N. Hay, R. Velotta, J.P. Marangos, P.L. Knight, *Phys. Rev. Lett.* 88 (18) (2002) 183903.
- [19] T. Kanai, S. Minemoto, H. Sakai, *Nature* 435 (7041) (2005) 470.
- [20] C. Vozzi, F. Calegari, E. Benedetti, J.P. Caumes, G. Sansone, S. Stagira, M. Nisoli, R. Torres, E. Heesel, N. Kajumba, J.P. Marangos, C. Altucci, R. Velotta, *Phys. Rev. Lett.* 95 (15) (2005) 153902.
- [21] W. Boutu, S. Haessler, H. Merdji, P. Breger, G. Waters, M. Stankiewicz, L. Frasinski, R. Taieb, J. Caillat, A. Maquet, P. Monchicourt, B. Carré, P. Salieres, *Nat. Phys.* 4 (7) (2008) 545.
- [22] J. Levesque, Y. Mairesse, N. Dudovich, H. Pepin, J. Kieffer, P.B. Corkum, D.M. Villeneuve, *Phys. Rev. Lett.* 99 (24) (2007) 243001.
- [23] R.R. Lucchese, G. Raseev, V. McKoy, *Phys. Rev. A* 28 (1982) 2572.
- [24] Y. Mairesse, S. Haessler, B. Fabre, J. Higuier, W. Boutu, P. Breger, E. Constant, D. Descamps, E. Mével, S. Petit, P. Salieres, *New J. Phys.* 10 (2008) 025028.
- [25] E. Hijano, C. Serrat, G. Gibson, J. Biegert, *Phys. Rev. A* 81 (2010) 041401.
- [26] D. Shafr, Y. Mairesse, D.M. Villeneuve, P.B. Corkum, N. Dudovich, *Nat. Phys.* 5 (6) (2009) 412.
- [27] J. Itatani, D. Zeidler, J. Levesque, M. Spanner, D.M. Villeneuve, P.B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* 94 (12) (2005) 123902.
- [28] S. Baker, J.S. Robinson, C.A. Haworth, H. Teng, R.A. Smith, C.C. Chirilă, M. Lein, J.W.G. Tisch, J.P. Marangos, *Science* 312 (5772) (2006) 424.
- [29] S. Haessler, W. Boutu, M. Stankiewicz, L.J. Frasinski, S. Weber, J. Caillat, R. Taieb, A. Maquet, P. Breger, P. Monchicourt, B. Carré, P. Salieres, *J. Phys. B* 42 (13) (2009) 134002.

- [30] J.P. Farrell, S. Petretti, J. Forster, B.K. McFarland, L.S. Spector, Y.V. Vanne, P. Decleva, P.H. Bucksbaum, A. Saenz, M. Guhr, *Phys. Rev. Lett.* 107 (8) (2011) 083001.
- [31] N.L. Wagner, A. Wuest, I.P. Christov, T. Popmintchev, X. Zhou, M.M. Murnane, H.C. Kapteyn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 103 (36) (2006) 13279.
- [32] W. Li, X. Zhou, R. Lock, S. Patchkovskii, A. Stolow, H.C. Kapteyn, M.M. Murnane, *Science* 322 (5905) (2008) 1207.
- [33] O. Smirnova, Y. Mairesse, S. Patchkovskii, N. Dudovich, D. Villeneuve, P. Corkum, M.Y. Ivanov, *Nature* 460 (7258) (2009) 972.
- [34] S. Haessler, J. Caillat, W. Boutu, C. Giovanetti-Teixeira, T. Ruchon, T. Auguste, Z. Diveki, P. Breger, A. Maquet, B. Carre, R. Taieb, P. Salieres, *Nat. Phys.* 6 (3) (2010) 200.
- [35] A.D. Shiner, B.E. Schmidt, C. Trallero-Herrero, H.J. Wörner, S. Patchkovskii, P.B. Corkum, J.-C. Kieffer, F. Légaré, D.M. Villeneuve, *Nat. Phys.* 7 (2011) 464.
- [36] H.J. Wörner, J.B. Bertrand, D.V. Kartashov, P.B. Corkum, D.M. Villeneuve, *Nature* 466 (7306) (2010) 604.
- [37] H.J. Wörner, J.B. Bertrand, B. Fabre, J. Higuette, H. Ruf, A. Dubrouil, S. Patchkovskii, M. Spanner, Y. Mairesse, V. Blanchet, E. Mevel, E. Constant, P.B. Corkum, D.M. Villeneuve, *Science* 334 (6053) (2011) 208.
- [38] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pepin, J.C. Kieffer, P.B. Corkum, D.M. Villeneuve, *Nature* 432 (7019) (2004) 867.
- [39] B.K. McFarland, J.P. Farrell, P.H. Bucksbaum, M. Gühr, *Science* 322 (5905) (2008) 1232.
- [40] O. Smirnova, S. Patchkovskii, Y. Mairesse, N. Dudovich, M.Y. Ivanov, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 106 (39) (2009) 16556.
- [41] Z. Diveki, R. Guichard, A. Camper, J. Caillat, S. Haessler, T. Ruchon, T. Auguste, A. Maquet, B. Carré, R. Taieb, P. Salieres, *New J. Phys.* 14 (2012) 023062.
- [42] P. Salieres, B. Carré, L. Le Déroff, F. Grasbon, G.G. Paulus, H. Walther, R. Kopold, W. Becker, D.B. Milosevic, A. Sanpera, M. Lewenstein, *Science* 292 (5518) (2001) 902.
- [43] S. Haessler, J. Caillat, P. Salieres, *J. Phys. B. Atomic Mol. Opt. Phys.* 44 (20) (2011) 203001.
- [44] J. Baggesen, L. Madsen, On the dipole, *J. Phys. B* 44 (2011) 115601.
- [45] Y.-C. Han, L.B. Madsen, *Phys. Rev. A* 81 (2010) 063430.
- [46] M.Y. Ivanov, T. Brabec, N. Burnett, *Phys. Rev. A* 54 (1) (1996) 742.
- [47] E.V. Zwan, M. Lein, *J. Phys. B* 41 (7) (2008) 074009.
- [48] A.T. Le, Della, P. Fainstein, D. Telnov, M. Lein, C. Lin, *J. Phys. B* 41 (8) (2008) 081002.
- [49] M.V. Frolov, N.L. Manakov, T.S. Sarantseva, A.F. Starace, *Phys. Rev. A* 83 (2011) 043416.
- [50] R. Murray, M. Spanner, S. Patchkovskii, M.Y. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 173001.
- [51] M.V. Ammosov, N.B. Delone, V.P. Krainov, *Sov. Phys. – JETP* 64 (6) (1986) 1191.
- [52] A.T. Le, R.R. Lucchese, S. Tonzani, T. Morishita, C.D. Lin, *Phys. Rev. A* 80 (1) (2009) 013401.
- [53] X.M. Tong, Z.X. Zhao, C.D. Lin, *Phys. Rev. A* 66 (2002) 033402.
- [54] D.B. Milošević, *Phys. Rev. A* 74 (2006) 063404.
- [55] I.V. Litvinyuk, K.F. Lee, P.W. Dooley, D.M. Rayner, D.M. Villeneuve, P.B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* 90 (23) (2003) 233003.
- [56] T. Seideman, *Phys. Rev. Lett.* 83 (24) (1999) 4971.
- [57] H. Stapelfeldt, T. Seideman, *Rev. Mod. Phys.* 75 (2) (2003) 543.
- [58] F. Rosca-Pruna, M.J.J. Vrakking, *Phys. Rev. Lett.* 87 (15) (2001) 153902.
- [59] N. Wagner, X. Zhou, R. Lock, W. Li, A. Wuest, M. Murnane, H. Kapteyn, *Phys. Rev. A* 76 (6) (2007) 061403.
- [60] C. Vozzi, M. Negro, F. Calegari, G. Sansone, M. Nisoli, S. De Silvestri, S. Stagici, *Nat. Phys.* 7 (10) (2011) 822.
- [61] Z. Diveki, R. Guichard, T. Ruchon, A. Camper, D. Guénot, S. Haessler, J. Caillat, English, T. Auguste, P. Breger, A. Maquet, B. Carré, R. Taieb, P. Salieres, preparation.
- [62] E.V. van der Zwan, C.C. Chirilă, M. Lein, *Phys. Rev. A* 78 (3) (2008) 033410.
- [63] M. Lein, *J. Phys. B Atomic Mol. Opt. Phys.* 40 (16) (2007) R135.
- [64] V.-H. Le, A.-T. Le, R.-H. Xie, C.D. Lin, *Phys. Rev. A* 76 (1) (2007) 013413.
- [65] Z.B. Walters, S. Tonzani, C.H. Greene, *J. Phys. Chem. A* 112 (39) (2008) 9435.
- [66] J. Muth-Böhm, A. Becker, F.H.M. Faisal, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 2280.
- [67] Y. Mairesse, J. Higuette, N. Dudovich, D. Shafir, B. Fabre, E. Mével, E. Constant, Patchkovskii, Z. Walters, M.Y. Ivanov, O. Smirnova, *Phys. Rev. Lett.* 104 (201) 213601.
- [68] Z.B. Walters, O. Smirnova, *J. Phys. B Atomic Mol. Opt. Phys.* 43 (16) (201) 161002.
- [69] T. Kanai, E.J. Takahashi, Y. Nabekawa, K. Midorikawa, *Phys. Rev. Lett.* 98 (1) (2007) 153904.
- [70] R. Torres, T. Siegel, L. Brugnera, I. Prociño, J.G. Underwood, C. Altucci, R. Velot, E. Springate, C. Froud, I.C.E. Turcu, S. Patchkovskii, M.Y. Ivanov, O. Smirnov, J.P. Marangos, *Phys. Rev. A* 81 (2010) 051802.
- [71] B.K. McFarland, J.P. Farrell, P.H. Bucksbaum, M. Gühr, *Phys. Rev. A* 80 (200) 033412.
- [72] H.J. Wörner, J.B. Bertrand, P. Hockett, P.B. Corkum, D.M. Villeneuve, *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 233904.
- [73] Y. Mairesse, J. Levesque, N. Dudovich, P. Corkum, D. Villeneuve, *J. Mod. Opt.* (16) (2008) 2591.
- [74] J. Farrell, B.K. McFarland, M. Gühr, P. Bucksbaum, *Chem. Phys.* 366 (2009) 1.
- [75] C. Jin, A.-T. Le, C.D. Lin, *Phys. Rev. A* 83 (2) (2011) 023411.
- [76] A. Harvey, An attosecond window into the life of a shape resonance, Poster Advances in Strong-Field and Attosecond Physics at University College London, 2010.
- [77] S. Sukiasyan, S. Patchkovskii, O. Smirnova, T. Brabec, M.Y. Ivanov, *Phys. Rev. A* 82 (2010) 043414.
- [78] Y. Mairesse, A. de Bohan, L. Frasinski, H. Merdji, L. Dinu, P. Monchicourt, Breger, M. Kovacev, R. Taieb, B. Carré, H. Muller, P. Agostini, P. Salieres, *Science* 302 (5650) (2003) 1540.
- [79] Y. Mairesse, private communication.
- [80] J. Tate, T. Auguste, H.G. Muller, P. Salieres, P. Agostini, L.F. DiMauro, *Phys. Rev. Lett.* 98 (1) (2007) 013901.
- [81] T. Popmintchev, M.-C. Chen, A. Bahabad, M. Gerrity, P. Sidorenko, O. Cohen Christov, M. Murnane, H. Kapteyn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 106 (2009) 1051.
- [82] C. Jin, J.B. Bertrand, R.R. Lucchese, H.J. Wörner, P.B. Corkum, D.M. Villeneuve, A.-T. Le, C.D. Lin, Intensity dependence of multiple orbital contributions a shape resonance in high-order harmonic generation of aligned N₂ molecule, *Phys. Rev. A* 1 (2012) 013405.

ARTICLE III

Notes on attosecond pulse profile measurements with the RABBIT technique

T. Ruchon and A. Camper.

Proceedings of UVX 2012, 01014 (2013), DOI :10.1051/uvx/201301014.

UVX 2012, 01014 (2013)

DOI: [10.1051/uvx/201301014](https://doi.org/10.1051/uvx/201301014)

© Owned by the authors, published by EDP Sciences, 2013

Notes on attosecond pulse profile measurements with the RABBIT technique

T. Ruchon^a and A. Camper

CEA-Saclay, IRAMIS, Service des Photons, Atomes et Molécules, 91191 Gif-sur-Yvette, France

Abstract. We explicitly write down the equations at the root of attosecond pulse train characterization through the RABBIT technique. The emphasize is put on the approximations required to derive the cross correlation signal. This approach provides a tutorial and general introduction to attosecond methods and tools.

1. INTRODUCTION

When a pulsed laser is focused in a gas target to intensities in the 10^{14} W/cm^2 range, the on-axis emission of a broadband XUV radiation, called High Harmonics Generation (HHG) can be observed [1,2]. It may span spectrally several tens of eV's, generally from the visible end to about 100 eV. For laser pulses durations of 2–3 fs, or when specific gating techniques are used, it shows up as a continuous spectrum. On the contrary, for pulse durations above 5 fs, a spectral comb appears, with a spacing corresponding to the frequency of two laser photons. Such a large spectrum supports a temporal duration in the attosecond domain. A major breakthrough about HHG-based XUV sources was achieved in 2001–2003 when the first demonstrations of their spectral coherence was reported and their spectral phase derivatives measured. For the first time, experimentalists were able to reconstruct attosecond pulse profiles filtered out of this radiation. The characterization technique was based on XUV/IR cross-correlation: part of the laser pulse used to initiate the HHG process was saved to initiate two photon processes in a time of flight detector placed downstream (see Fig. 1). The temporal stability of the experimental system (typically 100 as RMS, *i.e.* 40 nm) allowed interferometric scans of the delay between the two beams. Two approaches were developed. For continuous spectra the dressing was made intense, in the 10^{13} W/cm^2 range (streaking regime, see e.g. Refs. [3,4] and references therein), whereas for discrete spectra it was kept low in the 10^{11} W/cm^2 range (see e.g. Ref. [5]). The full quantum approach to the latter technique, called RABBIT for Reconstruction of Attosecond Burst By Interferences of Two-photons transitions, is available in Refs. [6–9]. We here derive in details a more pictorial approach based on the early works of Quéré et al. [10,11] and Mairesse [12]¹. Our objective is to emphasize the principle, the good points and limits of the technique through detailed calculations, readable by non specialists. The proceeding is organized in a series of little sections introducing progressively each step of the calculation.

2. SFA FORMULA

All through this paragraph we consider the electric fields in the detection chamber of the electronic spectrometer. The electric field of the infrared is denoted $\vec{E}_{IR}(t, z)$ and its vector potential is denoted

^ae-mail: thierry.ruchon@cea.fr

¹This derivation is also available in Ref. [13].

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License 2.0, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Web of Conferences

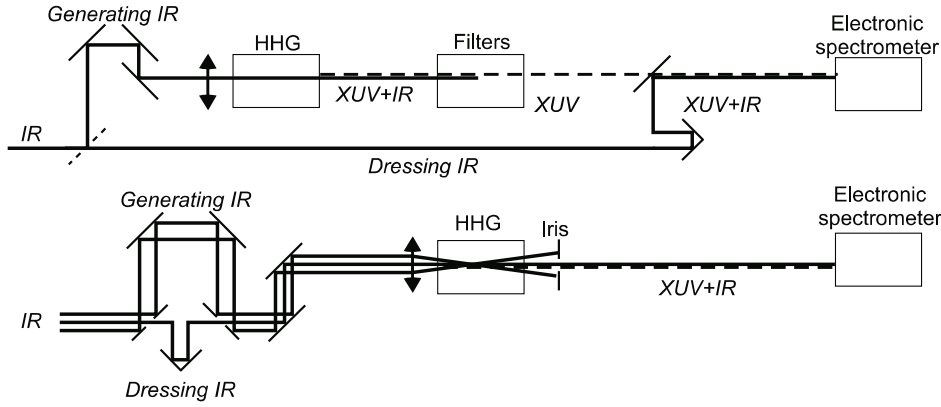


Figure 1. Two generic optical schemes to implement the RABBIT technique (The laser propagates from left to right). (top) The laser is split in two parts by a beam-splitter. The main part is used to generate harmonics which are subsequently filtered out from the remaining co-propagating infrared beam with e.g. silica plates or metallic foils. The second and weakest part ($\vec{E}_{IR}(t, z)$) is recombined with the XUV downstream with e.g. a mirror with a hole which let through the harmonics and reflects an annular IR dressing beam. Both beams are subsequently focused in an electronic spectrometer. (bottom) Same principle but the generating IR is made annular by e.g. a drilled mirror set at 45° and the *weak* dressing beam remains plain. They copropagate in the generating cell and are sorted out downstream by an iris set at the proper size. This latter scheme is more compact, gives in principle an absolute zero timing (see section 8), but prevents the use of plain metallic filters that would remove the dressing IR.

$\vec{E}_{IR}(t, z) = -\frac{\partial \vec{A}(t, z)}{\partial t}$ where z is the abscissa along the direction of propagation of the laser. The XUV field is written $\vec{E}_{XUV}(t - \tau, z)$, where a delay τ with respect to an absolute phase has been introduced. The amplitude probability of emission of an electron which will have the final velocity \vec{p}_f and which is located in z writes [11, 14]

$$a(\vec{p}_f, \tau, z) = -i \int_{-\infty}^{\infty} dt \vec{d}(\vec{p}_f + e\vec{A}(t, z)) \cdot \vec{E}_{XUV}(t - \tau, z) e^{i/\hbar(I_p + \frac{p_f^2}{2m})t} e^{i\phi_{IR}(\vec{p}_f, t, z)} \quad (1)$$

with

$$\phi_{IR}(\vec{p}_f, t, z) = -\frac{1}{2m\hbar} \int_t^\infty dt' (2e\vec{p}_f \cdot \vec{A}(t', z) + e^2 \vec{A}(t', z)^2) \quad (2)$$

where $\vec{d}(\vec{p})$ is the dipole amplitude of the transition from the ground state to the \vec{p} state in the continuum and I_p is the ionization potential of the species introduced in the spectrometer. The standard interpretation of this formula is straightforward: the atom is first ionized by the XUV field at a certain time t ($\vec{d} \cdot \vec{E}$) and the freed electron subsequently flies in the IR field from time t to infinity, accumulating the phase due to the action (arguments of the exponential terms). This process can happen at any time, justifying the overall integration over t . In the following we progressively approximate this general formula to get to the main result written in Eq. (30).

3. SLOWLY VARYING ENVELOPPE

In all practical cases, the dressing beam is part of the infrared laser used for the generation, which has a duration in the tens of femtoseconds range when considering the generation of discrete XUV spectra (see Fig. 1). With such a duration, the slowly varying envelope approximation may be used for the IR

UVX 2012

field. The electric field of angular frequency ω is written²

$$\vec{E}(t, z) = E_0(t, z) \sin(\omega t - k_0 z) \vec{e} \quad (3)$$

where \vec{e} is the direction of polarization, supposed to be linear, and $\vec{E}_0(t, z) = \vec{E}_0(t - z/v_g)$, v_g being the group velocity of the fundamental. The slowly varying envelope approximation gives $\partial E_0 / \partial t \ll E_0 \omega$ and the associated vector potential reads

$$\vec{A}(t, z) \simeq \frac{E_0(t, z)}{\omega} \cos(\omega t - k_0 z) \vec{e}. \quad (4)$$

The ponderomotive energy is defined by

$$U_p(t, z) = \frac{e^2 E_0(t, z)^2}{4m\omega^2}. \quad (5)$$

Introducing this approximation, Eq. (2) rewrites

$$\phi_{IR}(\vec{p}_f, t, z) = -\frac{1}{2m\hbar} \int_t^\infty dt' \left(2e(\vec{p}_f \cdot \vec{e}) \frac{E_0(t', z)}{\omega} \cos(\omega t' - k_0 z) + e^2 \frac{E_0(t, z)^2}{\omega^2} \cos^2(\omega t' - k_0 z) \right). \quad (6)$$

For the first term of the right hand side, an integration by parts leads to

$$\begin{aligned} \phi_{IR}^{(1)}(\vec{p}_f, t, z) &= -\frac{e}{m\hbar} (\vec{p}_f \cdot \vec{e}) \left(\left[\frac{E_0(t', z)}{\omega^2} \sin(\omega t' - k_0 z) \right]_t^\infty - \int_t^\infty dt' \left(\frac{\partial E_0(t', z)}{\omega^2 \partial t} \sin(\omega t' - k_0 z) \right) \right) \\ &\simeq \frac{e}{m\hbar} (\vec{p}_f \cdot \vec{e}) \frac{E_0(t, z)}{\omega^2} \sin(\omega t - k_0 z). \end{aligned} \quad (7)$$

The final line is obtained i) supposing that the field vanishes for infinite times and ii) noting that, introducing the slowly varying envelope approximation, the remaining integral is dominated by $\int_t^\infty dt' \frac{E_0(t', z)}{\omega} \cos(\omega t' - k_0 z)$, which is of the same order as the calculated integral itself and can therefore be neglected.

The same procedure for the second term of the right hand side of Eq. (6) gives

$$\begin{aligned} \phi_{IR}^{(2)}(\vec{p}_f, t, z) &= -\frac{e^2}{4m\hbar\omega^2} \left(\int_t^\infty dt' E_0(t', z)^2 + \left[\frac{E_0(t', z)^2}{2\omega} \sin(2\omega t' - 2k_0 z) \right]_t^\infty \right. \\ &\quad \left. - \int_t^\infty dt' \left(\frac{\partial E_0(t', z)^2}{2\omega \partial t} \sin(2\omega t' - 2k_0 z) \right) \right) \end{aligned} \quad (8)$$

which is approximated by

$$\phi_{IR}^{(2)}(\vec{p}_f, t, z) \simeq -\frac{e^2}{4m\hbar\omega^2} \left(\int_t^\infty dt' E_0(t', z)^2 - \frac{E_0(t, z)^2}{2\omega} \sin(2\omega t - 2k_0 z) \right) \quad (9)$$

$$\simeq -\frac{1}{\hbar} \int_t^\infty dt' U_p(t', z) + \frac{1}{2\hbar\omega} U_p(t, z) \sin(2\omega t - 2k_0 z). \quad (10)$$

In the following we introduce these expressions of the phase (Eqs. (7) and (10)) in Eq. (1) and simplify it introducing a Bessel expansion of the phase.

² The phase is chosen to be zero. On the contrary, a delay τ was introduced on the XUV field to take into account the relative phase between the two fields.

4. GENERALIZED BESSEL FUNCTIONS

From Ref. [15], the generalized Bessel functions $J_n^{(p,q)}(u, v)$ are defined by

$$e^{u \sin(pt) + v \sin(qt)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n^{(p,q)}(u, v) e^{int}. \quad (11)$$

$e^{i\phi_{IR}}$ has some ω and 2ω oscillations. Setting the parameters

$$\begin{cases} p = 1 \\ q = 2 \\ u(t, z, \vec{p}_f) = \frac{e}{m\hbar} \frac{E_0(t, z)}{\omega^2} (\vec{p}_f \cdot \vec{e}) = 2\sqrt{2} \sqrt{\frac{U_p(t, z)}{\hbar\omega}} \sqrt{\frac{E_f}{\hbar\omega}} \\ v(t, z) = \frac{1}{2\hbar\omega} U_p(t, z) \end{cases} \quad (12)$$

where we have introduced the final energy of the electron given by $E_f = p_f^2/2m$, we get

$$e^{i\phi_{IR}} = e^{i\phi_p(t, z)} \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n^{(1,2)}(u(t, z, \vec{p}_f), v(t, z)) e^{in\omega(t-z/c)}, \quad (13)$$

where

$$e^{i\phi_p(t, z)} = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_t^\infty dt' U_p(t', z)}. \quad (14)$$

$\phi_p(t, z)$ is called the ponderomotive phase. Note that here $\phi_p(t, z)$, $u(t, z, \vec{p}_f)$ and $v(t, z)$ only include the envelope and are therefore slowly varying with t . Besides, it should be noted that v is the ponderomotive shift in photon energy units, which is small in the RABBIT regime. For instance, for an intensity of 10^{11} W/cm², $U_p = 6$ meV and $v = 4 \cdot 10^{-3}$. Since usually the final energies of the electrons detected are of the order of a few tens of photon energy, v will automatically remain small if $u \ll 1$. Again, with $I = 10^{11}$ W/cm², and a final energy of the electron of 10 eV, $u \simeq 0.4$, which is a small value at the scale of the variations of the Bessel functions plotted in Fig. 2. Introducing this expansion in Eq. (1) we get

$$\begin{aligned} a(\vec{p}_f, \tau, z) &= -i \sum_n \int_{-\infty}^{\infty} dt \vec{d}(\vec{p}_f + e\vec{A}(t, z)) \cdot \vec{E}_{xuv}(t - \tau, z) e^{i/\hbar(I_p + \frac{p_f^2}{2m})t} \\ &\quad \times e^{i\phi_p(t, z)} J_n^{(1,2)}(u(t, z, \vec{p}_f), v(t, z)) e^{in\omega(t-z/c)}. \end{aligned} \quad (15)$$

For small electric fields so that $u, v \ll 1$, the $J_n^{(1,2)}$ are smaller and smaller as n increases and the first one, $J_0^{(1,2)} \simeq 1$ (see Fig. 2). So the sum, in a first approximation can be truncated to $n = 0$ and $n = \pm 1$ ³. The 0th order term writes

$$a^0(\vec{p}_f, \tau, z) = -i \int_{-\infty}^{\infty} dt J_0^{(1,2)}(u(t, z, \vec{p}_f), v(t, z)) \vec{d}(\vec{p}_f + e\vec{A}(t, z)) \cdot \vec{E}_{xuv}(t - \tau, z) e^{i/\hbar(I_p + \frac{p_f^2}{2m})t + i\phi_p(t, z)} \quad (16)$$

and the $n = \pm 1$.

$$\begin{aligned} a^{\pm 1}(\vec{p}_f, \tau, z) &= -i \int_{-\infty}^{\infty} dt J_{\pm 1}^{(1,2)}(u(t, z, \vec{p}_f), v(t, z)) \vec{d}(\vec{p}_f + e\vec{A}(t, z)) \cdot \vec{E}_{xuv}(t - \tau, z) \\ &\quad \times e^{i/\hbar(I_p + \frac{p_f^2}{2m})t + i\phi_p(t, z) \pm i\omega(t-z/c)}. \end{aligned} \quad (17)$$

³ This means that there is no third order or higher order sidebands as will be seen below. Ref. [16] reports a thorough study of the transition from the RABBIT regime to the regime in which higher order sidebands need to be considered. In summary, if the dressing is too intense, the RABBIT analysis turns wrong and an experimental criterion to check the regime is to verify that the sidebands are oscillating with just a 2ω period, no higher frequencies.

UVX 2012

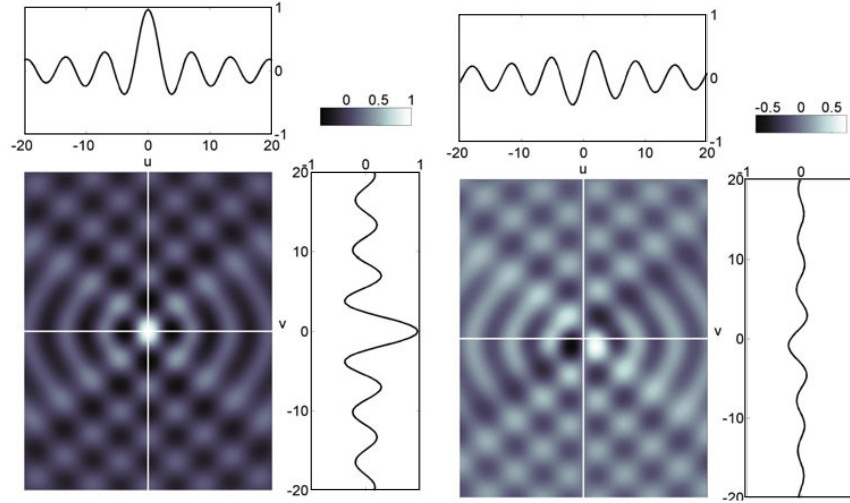


Figure 2. Generalized Bessel functions $J_0^{(1,2)}(u, v)$ (left) and $J_1^{(1,2)}(u, v)$ (right) along with the cut throughs the origin.

5. DISTRIBUTION PROBABILITIES

The probability density, $\mathcal{P}(E, \tau, z)$, of finding an electron with energy E , is proportional to $|a(\sqrt{2mE}, \tau, z)|^2$, which writes, using Eq. (15)

$$\mathcal{P}(E, \tau, z) = |a^0(\sqrt{2mE}, \tau, z) + a^1(\sqrt{2mE}, \tau, z) + a^{-1}(\sqrt{2mE}, \tau, z) + \dots|^2. \quad (18)$$

Using the previous formulas, and restricting again to the zeroth and first order, we get

$$\begin{aligned} a^0(\sqrt{2mE}, \tau, z) = & -i \int_{-\infty}^{\infty} dt J_0^{(1,2)}(u(t, z, \sqrt{2mE}), v(t, z)) \vec{d}(\sqrt{2mE} + e\vec{A}(t, z)) \\ & \times \vec{E}_{xuv}(t - \tau, z) e^{i \frac{(J_p + E)}{\hbar} t + i \phi_p(t, z')} \end{aligned} \quad (19)$$

and

$$\begin{aligned} a^{\pm 1}(\sqrt{2mE}, \tau, z) = & -i \int_{-\infty}^{\infty} dt J_{\pm 1}^{(1,2)}(u(t, z, \sqrt{2mE}), v(t, z)) \vec{d}(\sqrt{2mE} + e\vec{A}(t, z)) \\ & \times \vec{E}_{xuv}(t - \tau, z) e^{i \frac{(J_p + E \pm \hbar v)}{\hbar} t + i \phi_p(t, z') \mp i \omega z / c}. \end{aligned} \quad (20)$$

The two formulas are very similar but for a shift of $\pm \hbar v$ on the energy scale. This is where the sidebands come from as will be made clearer later on. The probability density will write

$$\mathcal{P}(E, \tau, z) = |a^0|^2 + |a^1|^2 + |a^{-1}|^2 + 2\Re(a^0 a^{1*}) + 2\Re(a^0 a^{-1*}) + 2\Re(a^1 a^{-1*}) + \mathcal{O}(a_1^2). \quad (21)$$

6. ATTOSECOND PULSES AS A SUM OF HARMONICS

To simplify further the above formulas 19-20, we successively scrutinize each term of the integral.

As for the XUV field, we will consider a sum of odd harmonics, linearly and identically polarized and discard the vectorial notation:

$$E_{xuv}(t) = \sum_{q \text{ odd}} A_q e^{iq\omega(t-z/v_q)+i\Psi_q} \vec{e}. \quad (22)$$

For the dipole element, we reckon that the energy associated to the vector potential (the ponderomotive energy) is small compared to the final energy of the electrons – which may be some tens of eVs, and that the cross sections are usually smooth across this kind of energy scale. For these small “shears”, we thus write

$$\vec{d}(\sqrt{2mE} + e\vec{A}(t_k + \tau, z)) \simeq \vec{d}(\sqrt{2mE}).$$

As for the Bessel functions, they vary slowly since they only include some envelope terms. If restricting the scan to reasonable delays of a few periods the time dependence can be removed.

Finally, the “ponderomotive” phase, defined in Eq. 14, is approximated at first order by a linear function of time: $\phi_p(t + \tau, z) \simeq \phi_p^0(\tau, z) + U_p(\tau, z)/\hbar \times t$. This is valid around the top of the pulse.

Plugging these expressions in Eq. 19 and 20, we get

$$\begin{aligned} a^0(\sqrt{2mE}, \tau, z) &= -i J_0^{(1,2)}(u, v) \vec{d}(\sqrt{2mE}) \cdot \vec{e} \sum_{q \text{ odd}} A_q \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{iq\omega(t-\tau-z/v_q)+i\Psi_q} e^{i/\hbar(I_p+E+U_p(\tau))t+i\phi_p^0(\tau,z)} \\ &= -i J_0^{(1,2)}(u, v) \vec{d}(\sqrt{2mE}) \cdot \vec{e} \sum_{q \text{ odd}} A_q e^{iq\omega(-\tau-z/v_q)+i\Psi_q+i\phi_p^0(\tau,z)} \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i/\hbar(q\omega\hbar+I_p+E+U_p(\tau))t} \\ &= -i J_0^{(1,2)}(u, v) \vec{d}(\sqrt{2mE}) \cdot \vec{e} \sum_{q \text{ odd}} A_q e^{iq\omega(-\tau-z/v_q)+i\Psi_q+i\phi_p^0(\tau,z)} \delta(q\hbar\omega+I_p+E+U_p(\tau)) \end{aligned} \quad (23)$$

and

$$\begin{aligned} a^{\pm 1}(\sqrt{2mE}, \tau, z) &= -i J_{\pm 1}^{(1,2)}(u, v) \vec{d}(\sqrt{2mE}) \cdot \vec{e} \sum_{q \text{ odd}} A_q e^{iq\omega(-\tau-z/v_q)+i\Psi_q+i\phi_p^0(\tau,z)\mp i\omega z/c} \\ &\quad \times \delta((q \pm 1)\hbar\omega + I_p + E + U_p(\tau)). \end{aligned} \quad (24)$$

7. MODULATED SPECTRUM AND SIDEBANDS

We now examine the different terms of Eq. (21) once these approximations are introduced.

7.1. Squared terms

$|a^0(\sqrt{2mE}, \tau, z)|^2$ will have some products of δ function which are non zero only when the arguments are the same. So the double sum reduces to a single sum:

$$|a^0(\sqrt{2mE}, \tau, z)|^2 = |J_0^{(1,2)}(u, v)|^2 |\vec{d}(\sqrt{2mE}) \cdot \vec{e}_{xuv}|^2 \sum_{q \text{ odd}} A_q A_q^* \times \delta(q\hbar\omega + I_p + E + U_p(\tau)). \quad (25)$$

UVX 2012

Since the Bessel function is almost 1 (Fig. 2), it is a copy of the harmonic spectrum times the transition probability. Note that there is a global shift of the spectrum of $U_p(\tau)$. Measuring this shift is a way to measure U_p (see e.g. [17]) and assess the validity of the approximations made here.

$|a^{\pm 1}(\sqrt{2mE}, \tau, z)|^2$ will give almost the same, but for a shift of the spectrum of one harmonic. Nevertheless, the Bessel function is small so this “background” on the sidebands will be small. It is of the order of

$$|a^{\pm 1}(\sqrt{2mE}, \tau, z)|^2 = |J_{\pm 1}^{(1,2)}(u, v)|^2 |\vec{d}(\sqrt{2mE}) \cdot \vec{e}_{xuv}|^2 \sum_{q \text{ odd}} A_q A_q^* \times \delta((q \pm 1)\hbar\omega + I_p + E + U_p(\tau)). \quad (26)$$

7.2. Cross terms

The first type of cross term is $2\Re(a^0 a^{\pm 1*})$. It takes products of δ functions of different arguments. Indeed only the odd q should be considered and $a^0(\sqrt{2mE}, \tau, z)$ is proportional to $\delta(q\hbar\omega + I_p + E + U_p(\tau))$ while $a^1(\sqrt{2mE}, \tau, z)$ is proportional to $\delta((q+1)\hbar\omega + I_p + E + U_p(\tau))$. So they never match and the sum is zero⁴.

Now the last cross term, $2\Re(a^1 a^{-1*})$ writes

$$\begin{aligned} a^1(\sqrt{2mE}, \tau, z) a^{-1*}(\sqrt{2mE}, \tau, z) &= J_1^{(1,2)}(u, v) \cdot J_{-1}^{(1,2)}(u, v) |\vec{d}(\sqrt{2mE}) \cdot \vec{e}|^2 \\ &\times \sum_{q_1, q_2 \text{ odd}} A_{q_1} A_{q_2}^* e^{-i(q_1 - q_2)\omega\tau - i\omega z(q_1/v_{q_1} - q_2/v_{q_2}) - 2i\omega z/c + i\Psi_{q_1} - i\Psi_{q_2}} \\ &\times \delta((q_1 + 1)\hbar\omega + I_p + E + U_p(\tau)) \delta((q_2 - 1)\hbar\omega + I_p + E + U_p(\tau)). \end{aligned} \quad (27)$$

Only $\delta q = q_2 - q_1 = 2$ terms remain, ie for a given q_1 , q_2 needs to be $q_1 + 2$. We thus get

$$\begin{aligned} 2\Re(a^1(\sqrt{2mE}, \tau, z) a^{-1*}(\sqrt{2mE}, \tau, z)) &= 2J_1^{(1,2)}(u, v) \cdot J_{-1}^{(1,2)}(u, v) \\ &\times |\vec{d}(\sqrt{2mE}) \cdot \vec{e}|^2 \Re \sum_{q \text{ odd}} A_q A_{q+2}^* e^{+2i\omega\tau - i\omega z(q/v_q - (q+2)/v_{q+2}) - 2i\omega z/c + \Psi_q - \Psi_{q+2}} \\ &\times \delta((q+1)\hbar\omega + I_p + E + U_p(\tau)). \end{aligned} \quad (28)$$

From the definition of the train the A_q 's are supposed to be real. In the time of flight, the density is low, so the dispersion as well and $v_q \simeq c$. So

$$\begin{aligned} 2\Re(a^1(\sqrt{2mE}, \tau, z) a^{-1*}(\sqrt{2mE}, \tau, z)) &= 2J_1^{(1,2)}(u, v) \cdot J_{-1}^{(1,2)}(u, v) |\vec{d}(\sqrt{2mE}) \cdot \vec{e}|^2 \\ &\times \sum_{q \text{ odd}} A_q A_{q+2} \cos(2\omega\tau - \Psi_{q+2} + \Psi_q) \delta((q+1)\hbar\omega + I_p + E + U_p(\tau)). \end{aligned} \quad (29)$$

This term sums up with the $|a^{\pm 1}(\sqrt{2mE}, \tau, z)|^2$ terms of Eq. (26). Indeed, for one given q , one get the interference term as

$$\begin{aligned} |\vec{d}(\sqrt{2mE}) \cdot \vec{e}|^2 &\left(|J_1^{(1,2)}(u, v) A_q|^2 + |J_{-1}^{(1,2)}(u, v) A_{q-2}|^2 + 2J_1^{(1,2)}(u, v) \cdot J_{-1}^{(1,2)}(u, v) A_q A_{q-2} \right. \\ &\times \cos(2\omega\tau + \Psi_{q+2} - \Psi_q) \left. \right). \end{aligned} \quad (30)$$

Finally, for $v \ll 1$, we have $J_1^{(1,2)}(u, v) \simeq -J_{-1}^{(1,2)}(u, v)$ (Fig. 2). We can then factorize the previous equation as

$$|\vec{d}(\sqrt{2mE}) \cdot \vec{e}|^2 |J_1^{(1,2)}(u, v)|^2 (|A_q|^2 + |A_{q-2}|^2 + 2A_q A_{q-2} \cos(2\omega\tau + \Psi_{q+2} - \Psi_q)). \quad (31)$$

⁴ This statement would not hold if the source was delivering odd and even harmonics as in e.g. Ref. [18].

We get a very generic interference formula, from which the difference of spectral phase of two successive harmonics of the radiation ($\Psi_{q+2} - \Psi_q$) may be measured. This formula is the main result of the calculation. Note that the phase of the ionization dipole canceled out. This is one of the main limit of this approach. Indeed, the full quantum calculation would introduce a two-photon matrix element going from the ground state to the final electronic state in the continuum (see *e.g.* Refs. [7,9,19]). In that case, the phase of the photoionization dipole would remain in the final cosine term, just adding to $\Psi_{q+2} - \Psi_q$. They are therefore two ways to use the technique, focusing on retrieving one or the other phase difference.

Knowing the phase of the radiation, the analysis of the oscillations of the cosine terms gives access to the phase of the electronic wave packets emitted in this two-photon process. Though recognized from the early days [20,21], this way of using the technique recently received a renewed interest, with the perspective of accessing photoionization timings [5,22–24].

On the contrary, if one uses a detection species having a flat or known dipole phase, the characterization of the oscillation gives access to the derivative of the spectral phase of the radiation (Group delay⁵, $GD(q) = (\Psi_{q+2} - \Psi_q)/2\omega$). However, it should be noted that the absolute timing of the delay between the XUV and IR fields is usually experimentally undetermined: in most schemes, just known steps are applied on a piezo delay stage with an arbitrary origin. In these cases, $GD(q)$ is determined up to a constant common to all q 's, which means that it is only the Group Delay Dispersion ($GDD_q = \partial GD/\partial\omega$) that is experimentally determined.

8. ABSOLUTE TIMING

In this final paragraph we address the question of the determination of the phase reference of the XUV vs. the IR, *i.e.* the determination of the integration constant introduced right above. In Refs. [25–27], using a collinear setup (Fig. 1, bottom), the authors claimed to have measured this absolute timing. In these experiments the generation occurred in a medium in which the probe and the pump overlapped with a varying delay. So the total generating field was the interferences of both. Indeed, if we write one of the field $E_0 \cos(\omega t - kz)$ and the second $\alpha E_0 \cos(\omega(t - \tau_0) - kz)$, where τ_0 is the delay, imposed from the outside by a piezo stage on the dressing beam and $\alpha \ll 1$ is a constant, the total generating field writes

$$\vec{E}_{gen}(t, z) = E_0(t, z) \Re(e^{i\omega t - kz} + \alpha e^{i\omega(t - \tau_0) - kz}) \quad (32)$$

$$\begin{aligned} &= E_0(t, z) \Re(e^{i\omega t - kz} (1 + \alpha e^{-i\omega\tau_0})) \\ &\simeq E_0(t, z) \cos(\omega t - kz) (1 + \alpha \cos(\omega\tau_0)). \end{aligned} \quad (33)$$

Equation (33) is plotted in Fig. 3 for two different α 's. For little α it mostly remains a single sinus wave, with a modulated amplitude. *Importantly, the phase is that of the main wave.*

Now this will modulate the amplitude of the harmonics (A_q 's) and the generation conditions in the medium. Since the modulation is small, we can consider that the latter point is a second order effect and therefore the phase of the harmonics emitted is barely modified. The generation is non linear, and goes approximately as the 9/2th power of the intensity [26]. So $A_q A_q^*$ in Eq. (25) is a power of the field and a linear Taylor expansion shows that it should be replaced by $A_q A_q^* (1 + \alpha' \cos(\omega\tau_0))$, α' being something like 9α . So the yield is modulated with a phase $\omega\tau_0$. Monitoring the total yield while scanning τ_0 gives an absolute position of the delay stage and thus the GD may be measured with no integration constant.

This procedure, though extremely attractive, seems to provide some uncontrolled systematic errors when put into practice [28]. A more precise development of the above equations and a thorough study

⁵ Note that $\Psi_{q+2} - \Psi_q$ is determined modulo 2π , hence the GD modulo $1/T$, where T is the period of the laser. In standard cases, this uncertainty can easily be coped with based on simple models, such as the three step model of HHG.

UVX 2012

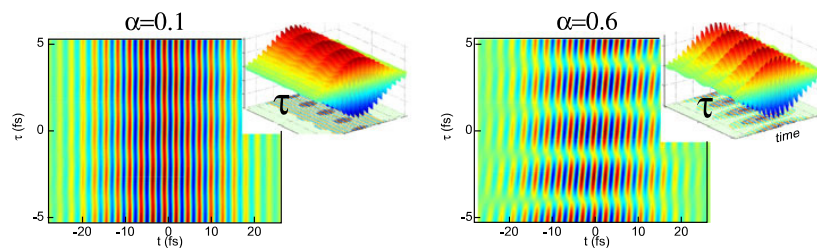


Figure 3. IR pulse profile in the generating medium as a function of the delay between the generating beam and the dressing beam (τ) for two different ratios of the amplitude (left) $\alpha = 0.1$, (right) $\alpha = 0.6$, in the scheme at the bottom of Fig. 1.

of the effect of some diffuse light issued from the generating beam and diffracted by the filtering iris should be initiated to assess more precisely the validity domain of this approach. To our knowledge, this still needs to be done.

9. CONCLUSION

We have derived the equations at the heart of the RABBIT technique, going progressively through all approximations. As a final word, we would like to emphasize that what is measured with this technique is the relative phase between electrons photoionized towards states of different final energies. This is completely different from the synchrotron measurements of the relative phases of several partial waves through different channels. Though the theory is well understood, some weak points still need to be addressed. To mention but two important ones, the relation of the measured phase to the time of photoionization seems to be of utmost current interest though not fully understood [5,22–24]. Second, the absolute determination of the phase would be extremely valuable in the context of orbital tomography [13].

References

- [1] F. Krausz, M. Ivanov, *Reviews of Modern Physics* **81**(1), 163 (72) (2009)
- [2] K. Varjú, P. Johnsson, J. Mauritsson, A. L’Huillier, R. López-Martens, *American Journal of Physics* **77**(5), 389 (2009)
- [3] J. Gagnon, E. Goulielmakis, V. Yakovlev, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **92**, 25 (2008)
- [4] J. Gagnon, V.S. Yakovlev, *Opt. Express* **17**(20), 17678 (2009)
- [5] M. Swoboda, T. Fordell, K. Klünder, J.M. Dahlström, M. Miranda, C. Buth, K.J. Schafer, J. Mauritsson, A. L’Huillier, M. Gisselbrecht, *Phys. Rev. Lett.* **104**(10), 103003 (2010)
- [6] V. Vénier, R. Taïeb, A. Maquet, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4161 (1995)
- [7] V. Vénier, R. Taïeb, A. Maquet, *Phys. Rev. A* **54**, 721 (1996)
- [8] H.G. Muller, *Appl. Phys. B* **74**, 17 (2002)
- [9] M. Dahlström, Ph.D. thesis, Lund University (2011)
- [10] Y. Mairesse, F. Quéré, *Phys. Rev. A* **71**, 011401(R) (2005)
- [11] F. Quéré, Y. Mairesse, J. Itatani, *J. Mod. Opt.* **52**, 339 (2005)
- [12] Y. Mairesse, Ph.D. thesis, Université Paris Sud - Paris XI (2005)
- [13] S. Haessler, Ph.D. thesis, Université Paris Sud - Paris XI (2009)
- [14] M. Kitzler, N. Milosevic, A. Scrinzi, T. Brabec, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 173904 (2002)
- [15] H.J. Korsch, A. Klumpp, D. Witthaut, *Journal of Physics A: Mathematical and General* **39**(48), 14947 (2006)

Web of Conferences

- [16] M. Swoboda, J.M. Dahlström, T. Ruchon, P. Johnsson, J. Mauritsson, A. L'Huillier, K.J. Schafer, *Laser Physics* **19**, 1591 (2009)
- [17] K. Varjú, P. Johnsson, J. Mauritsson, T. Remetter, T. Ruchon, Y. Ni, F. Lépine, M. Kling, J. Khan, K.J. Schafer et al., *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **39**(18), 3983 (2006)
- [18] J. Mauritsson, P. Johnsson, E. Gustafsson, A. L'Huillier, K.J. Schafer, M.B. Gaarde, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 013001 (2006)
- [19] E.S. Toma, H.G. Muller, *J. Phys. B* **35**, 3435 (2002)
- [20] P. Johnsson, R. López-Martens, S. Kazamias, J. Mauritsson, C. Valentin, T. Remetter, K. Varjú, M.B. Gaarde, Y. Mairesse, H. Wabnitz et al., *Phys. Rev. Lett.* **95**, 013001 (2005)
- [21] P. Johnsson, K. Varjú, T. Remetter, E. Gustafsson, J. Mauritsson, R. López-Martens, S. Kazamias, C. Valentin, P. Balcou, M.B. Gaarde et al., *J. Mod. Opt.* **53**, 233 (2006)
- [22] K. Klünder, J.M. Dahlström, M. Gisselbrecht, T. Fordell, M. Swoboda, D. Guénot, P. Johnsson, J. Caillat, J. Mauritsson, A. Maquet et al., *Physical Review Letters* **106**(14), 143002 (2011)
- [23] S. Haessler, B. Fabre, J. Higuier, J. Caillat, T. Ruchon, P. Bréger, B. Carré, E. Constant, A. Maquet, E. Mével et al., *Physical Review A* **80**(1), 011404 (2009)
- [24] J. Caillat, A. Maquet, S. Haessler, B. Fabre, T. Ruchon, P. Salières, Y. Mairesse, R. Taïeb, *Physical Review Letters* **106**(9), 093002 (2011)
- [25] S.A. Aseyev, Y. Ni, L.J. Frasinski, H.G. Muller, M.J.J. Vrakking, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 223902 (2003)
- [26] L.C. Dinu, H.G. Muller, S. Kazamias, G. Mullot, F. Augé, P. Balcou, P.M. Paul, M. Kovačev, P. Bréger, P. Agostini, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 063901 (2003)
- [27] Y. Mairesse, A. de Bohan, L.J. Frasinski, H. Merdji, L.C. Dinu, P. Monchicourt, P. Breger, M. Kovačev, R. Taïeb, B. Carré et al., *Science* **302**, 1540 (2003)
- [28] S. Haessler, J. Caillat, W. Boutu, C. Giovanetti-Teixeira, T. Ruchon, T. Auguste, Z. Diveki, P. Bréger, A. Maquet, B. Carré et al., *Nature Physics* **6**(3), 200 (2010)

ARTICLE IV

High-Harmonic Spectroscopy Using a Binary Diffractive Optical Element

A. Camper, T. Ruchon, D. Gauthier, O. Gobert, P. Salières, B. Carré and T. Auguste.

Phys. Rev. A **89**, 043843 (2014), DOI : [http :10.1103/PhysRevA.89.043843](http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.89.043843).

PHYSICAL REVIEW A **89**, 043843 (2014)**High-harmonic phase spectroscopy using a binary diffractive optical element**

A. Camper,^{*} T. Ruchon,[†] D. Gauthier,[‡] O. Gobert, P. Salières, B. Carré, and T. Auguste
 CEA, IRAMIS, Lasers, Interactions and Dynamics Laboratory - LIDyL, CEA-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France
 (Received 30 September 2013; published 29 April 2014)

We report on high-order harmonic generation (HHG) using a Ti:sapphire laser beam phase shaped with a binary diffractive optical element (DOE) to create two spatially separated synchronized HHG sources at the focus of a lens. Using full three-dimensional computations, we show numerically that the harmonic dipole phase is imprinted in the resulting far-field fringe pattern. Using the corresponding experimental arrangement, we measure HHG phase in aligned carbon dioxide. This arrangement is robust, extremely stable, simple to use, and gives highly resolved fringes. It thus opens new perspectives for combined and refined HHG phase measurements in excited samples.

DOI: [10.1103/PhysRevA.89.043843](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.89.043843)

PACS number(s): 42.65.Ky, 32.80.Rm

I. INTRODUCTION

As envisioned by Antoine *et al.* [1], high-order harmonic generation (HHG) has broadly contributed to the development of attosecond light sources ($1\text{ as} = 10^{-18}\text{ s}$) [2]. Attosecond pulse trains and isolated pulses were first experimentally demonstrated through extreme ultraviolet/infrared (XUV/IR) cross-correlation phase measurements [3,4]. Since then, numerous techniques have been proposed and implemented to measure the phase of the harmonic emission [5–12] revealing ever faster dynamics. Among other applications, HHG phase molecular spectroscopy encountered numerous successes in both providing information for molecular orbital imaging [13–15], as well as unraveling strong-field dynamics at play in the 10^{14} W cm^{-2} range [16–18]. In this context, specific techniques have been developed to measure the phase from aligned molecules, namely gas mixing [19–21], transient phase grating [22], and two-source interferometry [16,23]. The first two techniques do not give access to the sign of the phase and are limited to specific species [22,24]. In contrast, two-source interferometry may be seen as a direct and complete measurement as it gives access to both sign and absolute value of the phase difference. Two source HHG interferometry was demonstrated in the late 1990s [25,26] and implemented in different ways, including amplitude division [16,26–28] as well as wave-front division [23,29,30]. However, all setups suffered from either hard-to-control interferometric stability or optical complexity, hampering their spread in the community. We here propose an intrinsically stable and simple scheme for wave-front division two-source interferometry based on the use of a $0-\pi$ phase plate. We test HHG using this binary diffractive optical element (DOE) both numerically and experimentally and show that it allows one to measure the relative phase of the emissions between the two sources.

The paper is organized as follows. In Sec. II we study the propagation of an incident Gaussian laser beam through such a DOE and show that, at the focus of a lens, it yields two

spatially separated bright spots ready for HHG. In Sec. III, we describe the framework of our HHG numerical model, which is full three-dimensional (3D) and includes both the resolution of the propagation equation and the dipole calculation using strong-field approximation (SFA). The driving IR field is the one computed in Sec. II. In Sec. IV we first present numerical simulations of HHG in argon using this model. In particular we investigate the influence of the focus position in the gas jet on the far-field overlap of the XUV beams from the two sources (lens z scan). Switching one of the two sources to krypton gas, we access numerically the macroscopic phase difference between argon and krypton for harmonic orders 15–21 (H15–H27). In our computing conditions, this phase difference is found to be in good agreement with the microscopic dipole phase, calculated in the SFA framework. Finally in Sec. V, we confirm experimentally the predicted lens z scan and we perform phase measurements in aligned carbon dioxide to demonstrate the experimental robustness of this setup. Our results show a smooth π evolution from aligned to antialigned carbon dioxide in the phase of H27, which is compatible with a destructive interference of multiorbital contributions in the cutoff region [16].

II. FOCUS SHAPING USING A STEP PHASE PLATE

Performing interferometry with HHG light is challenging due to the lack of broadband beam splitters in the XUV spectral region [31]. To overcome this difficulty, it was proposed to split the IR beforehand [26,28] and generate harmonics with the two replicas thus created. For spatial interferometry, Bellini *et al.* [26] originally implemented a Michelson-like setup that was further successfully extended to several applications [9,27,32]. However, the high adaptability of this setup is achieved at the expense of the required nanometric scale stability of the interferometer. To ride out this problem, an *all-transmissive amplitude division* [16] scheme and a microscope plate *wave-front division* [23] setup were proposed. Nevertheless, the first design wastes energy and is rather complex to implement while the second is intrinsically sensitive to vibrations. In parallel, for spectral interferometry, the creation of two replicas delayed in time was improved with respect to the passive setup described in Ref. [28] by imprinting a phase jump on the spectrum of the laser field with an acousto-optic programmable crystal [5]. We here

^{*}Present address: Department of Physics, The Ohio State University, Columbus, Ohio 43210, USA.

[†]thierry.ruchon@cea.fr

[‡]Present address: Sincrotrone Trieste, S.S. 14 km 163.5, Basovizza (Ts), Italy.

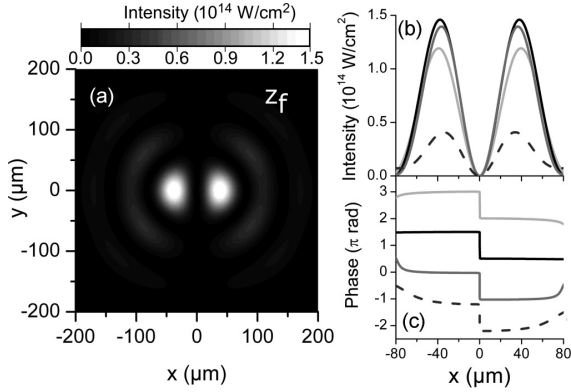


FIG. 1. (a) Infrared intensity map at the focus of a 1-m lens. The phase mask profile is modeled by the function $\arctan(\frac{100x}{x_{\text{max}}})$ where $x_{\text{max}} = 5 \text{ cm}$ and $-5 \text{ cm} < x < 5 \text{ cm}$. (b) Cuts through the intensity profile of the infrared beam 10 mm upstream from the focus (light gray), at focus (solid black line), 10 mm downstream from the focus (medium gray), and 30 mm downstream from the focus (dashed black line). (c) Phase lineouts at the same abscissa using the same color code as in (b).

suggest to transpose this concept to the spatial domain using a single transmissive phase optic to create two sources through *wave-front division*. It combines simplicity with the stability of an adjustment-free interferometer.

The conversion of the fundamental transverse electromagnetic propagation mode (TEM_{00}) towards the first Hermite mode (TEM_{01}) using a binary DOE was introduced in 2005 [33–35] for Bose-Einstein condensate confinement in a bidimensional optical trap [36] and radially polarized light beams synthesis [33]. With a simple π -phase step and no amplitude shaping, the energy of the beam can be readily concentrated in two twin lobes at the focus by converting up to 93% of the incident TEM_{00} into TEM_{01} according to Ref. [37]. It may be noted that the two foci are quasi-, though not exactly, Gaussian as predicted by the analytical formula describing the focus intensity derived in Refs. [34,35]. Here we propose to use these two foci as two HHG sources.

To get further insight into the beam shape off focus where harmonics may also be generated, we numerically propagated an annular IR beam ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\phi_1 = 15 \text{ mm}$, $\phi_2 = 10 \text{ mm}$, $z_1 = 2.0 \text{ m}$, $z_2 = 1.8 \text{ m}$, and $\phi_{\frac{1}{2}} = 32.4 \text{ mm}$; see Fig. 2 for definitions) to different planes close to the focus of a $f = 1 \text{ m}$ focal length lens, computing the *Fresnel diffraction integral* by fast Fourier transform (FFT). The results are reported in Fig. 1 for several distances to the focal plane of the lens: $z_f - 10 \text{ mm}$, z_f , $z_f + 10 \text{ mm}$, and $z_f + 30 \text{ mm}$. At z_f , the intensity map shows two bright spots surrounded by some weak bounces [Fig. 1(a)]. The profile along $y = 0$ [solid black line in Fig. 1(b)] shows that the two foci are only separated by twice their full width at half maximum (FWHM). Even off the focal plane ($z_f - 10 \text{ mm}$, $z_f + 10 \text{ mm}$, and $z_f + 30 \text{ mm}$), the overall shape of the intensity still features two twin lobes and goes down to zero on the optical axis [see Fig. 1(b)]. Indeed the symmetry of the collimated beam survives the Fresnel propagation. It should be noted that (i) the widths of the foci and their spacing remain almost constant close to z_f and (ii) the two $z_f \pm 10 \text{ mm}$ intensity profiles are not fully identical, showing a slight asymmetry of the electric field along the z axis.

The transverse phase profiles for the same planes across the foci are reported in Fig. 1(c). The π phase difference between the two parts of the beam is kept all along the focusing path in the vicinity of the laser axis. This is correlated with the on-axis zero in the amplitude of the laser field. The small asymmetry observed in the amplitude of the electric field for $z_f \pm 10 \text{ mm}$ is also present in the phase profile: The inclinations of the phase fronts are slightly more important upstream from the laser focus than downstream. At $z_f + 30 \text{ mm}$, the tilt of the phase front locally reaches 2 mrad inside of the lobe centered at $x = 40 \mu\text{m}$.

This study supports the use of such a binary DOE for creating twin synchronized spatially separated HHG sources. Indeed, the process of HHG being highly nonlinear, the secondary lobes showing up in the intensity map of Fig. 1(a) should only add a negligible contribution to the two main XUV sources. Besides, the coherence of the HHG process secures the synchronization of the two sources (see Ref. [26]). The spatial separation of the sources, though comparable to the source diameter, should also be enforced by the nonlinearity of

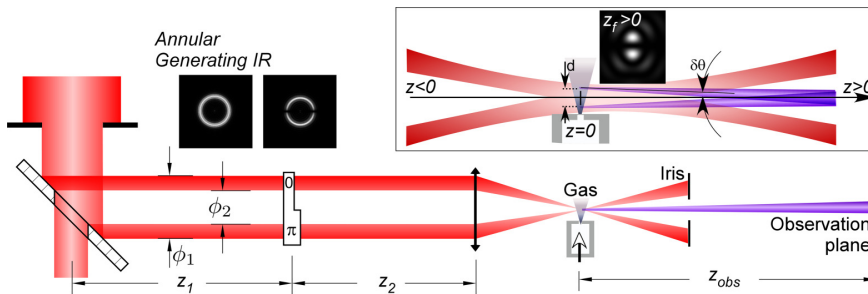


FIG. 2. (Color online) Schematic of the numerical setup. The incoming Gaussian beam of wavelength λ and waist $\phi_{\frac{1}{2}}$ is first made annular, by being first apertured and then reflected on a drilled mirror. Its external (respectively, internal) diameter is ϕ_1 (respectively, ϕ_2). It propagates over a distance z_1 where it goes through a $0-\pi$ phase plate. After another propagation over z_2 it is focused by a lens. The focal plane is at abscissa $z = z_f$, the origin of z being set by the jet location (see inset). Negative (respectively, positive) values of z_f correspond to a focus located upstream (respectively, downstream) from the jet. The XUV radiation generated in the jet is finally propagated over z_{obs} towards an observation screen. The XUV electric field in this plane is either represented in the spatial-spatial transverse coordinates system or the spatio-spectral one.

the HHG process. We may anticipate observing fringes in the distance if the beams originating from the two sources overlap: This depends on the distance to the observation screen (z_{obs}), the relative angle of propagation of the two beams ($2 \times \delta\theta$) which is orthogonal to the wave-front tilt (WFT) of the IR, their divergence, and their spacing (d) (see Fig. 2). As a first approximation, Young's formula gives the fringe spacing as $i = \frac{\lambda z_{\text{obs}}}{d}$ where λ is the wavelength of the radiation. d being close to twice the foci FWHM ensures as wide as possible far-field XUV fringes, thus optimizing the spectral range for which they are resolved for a given z_{obs} . Noting that the WFT of the infrared lobes at $z = 0$ strongly depends on z_f , we may also anticipate that the overlap between the two HHG sources will be adjustable with the z position of the lens and will not only rely on the sources' divergence. Finally, we foresee that this phase plate interferometer presents many intrinsic advantages for HHG phase spectroscopy. The phase front division with a single optical element offers ideal spatial and temporal stability. The two foci are, up to possible laser inhomogeneities, exactly identical. The setup saves a lot of energy in comparison with a Michelson one. It can sustain high intensities in contrast with, e.g., liquid crystal phase modulators. Finally, it is fairly simple to implement and quite cost effective.

III. FULL THREE-DIMENSIONAL MACROSCOPIC HHG MODEL

In this section we describe the framework for the simulations of HHG using a binary DOE. The models for HHG macroscopic emission can usually be simplified using the cylindrical symmetry of the laser beam. The equations of propagation of the fundamental and harmonic fields are then solved on a two-dimensional (2D) spatial grid, which dramatically speeds up the computations. In the specific case we study here, the phase mask breaks the cylindrical symmetry, and we must therefore solve the set of coupled propagation equations in Cartesian coordinates, on a 3D spatial grid.

We use a generalization to three dimensions and to Cartesian coordinates of an existing two-dimensional (2D) model in cylindrical geometry which has already been extensively described elsewhere (for more details about the code see, e.g., Refs. [38,39]). We thus only briefly outline below the main features of the code. The coupled propagation equations of the fundamental and harmonic fields are solved in the paraxial ($\frac{\partial^2}{\partial z^2} \ll k_1^0 \frac{\partial}{\partial z}$) and slowly varying envelope ($\frac{\partial^2}{\partial t^2} \ll \omega_1 \frac{\partial}{\partial t}$) approximations, where k_1^0 and ω_1 are, respectively, the wave vector and the angular frequency of the IR. Under these assumptions, the propagation equations for the fundamental field \vec{E}_1 and for the q^{th} harmonic field \vec{E}_q read

$$\nabla_{\perp}^2 \vec{E}_1 + 2ik_1^0 \left(\frac{\partial \vec{E}_1}{\partial z} + \frac{1}{v_{g1}} \frac{\partial \vec{E}_1}{\partial t} \right) + 2k_1^0 \delta k_1(x, y, z, t) \vec{E}_1 = \vec{0}, \quad (1)$$

$$\nabla_{\perp}^2 \vec{E}_q + 2ik_q^0 \left(\frac{\partial \vec{E}_q}{\partial z} + \frac{1}{v_{gq}} \frac{\partial \vec{E}_q}{\partial t} \right) + 2k_q^0 (\Delta k_q^0(x, y, z, t) + \delta k_q(x, y, z, t)) \vec{E}_q = \frac{-q^2 \omega_1^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{P}_q^{\text{NL}}(x, y, z, t), \quad (2)$$

where $\nabla_{\perp}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$ is the transverse Laplacian. The wave vector of the q^{th} harmonic k_q^0 in Eq. (2) is related to the (linear) atomic susceptibility χ_q^0 through the relation: $k_q^0(x, y, z, t) \approx \frac{q\omega_1}{c} (1 + \frac{1}{2} \chi_q^0(x, y, z, t))$ with $\chi_q^0(x, y, z, t) = N_a(x, y, z, t) \alpha_a(q\omega_1)$ where $N_a(x, y, z, t)$ is the space and time-dependent atomic density and $\alpha_a(q\omega_1)$ denotes the atomic polarizability evaluated at the harmonic frequency using tabulated data [40]. $\Delta k_q^0(x, y, z, t) = k_q^0(x, y, z, t) - qk_1^0(x, y, z, t)$ is the atomic phase mismatch, and $\delta k_1(x, y, z, t) = \frac{\omega_1}{2c} (\delta \chi_1^i + \delta \chi_1^e)$ and $\delta k_q(x, y, z, t) = \frac{q\omega_1}{2c} (\delta \chi_q^i + \delta \chi_q^e)$ account for the ionic and electron dispersion, respectively. In the following, we neglect the contribution from ions since $\delta \chi_{1,q}^i \ll \delta \chi_{1,q}^e = -\frac{N_e(x, y, z, t)}{N_c}$, where N_c denotes the critical density at wavelength $\lambda_{1,q}$ and $N_e(x, y, z, t) = N_a(x, y, z, 0) - N_a(x, y, z, t)$ the electron density. For the fundamental field, $\delta k_1(x, y, z, t)$ in Eq. (1) is responsible for the optical-field-ionization (OFI)-induced blue-shift of the laser frequency and refraction of the laser beam. Note that in the case of strong ionization, all quantities implicitly depend on spatial coordinates (x, y, z) and on time through the ionization process, but only on the z coordinate (along the propagation direction), through the initial atomic density gradients $N_a(z, 0)$, in the case of weak ionization. The spatiotemporal evolution of the atomic density is given by

$$N_a(x, y, z', t') = N_a(z', 0) \exp \left(- \int_{-\infty}^{t'} W[|E_1(x, y, z', t'')|] dt'' \right), \quad (3)$$

where $W[|E_1(x, y, z', t'')|]$ is the space and time-varying ionization rate calculated using Ammosov-Delone-Krainov (ADK) tunneling model [41]. The nonlinear source term, i.e., the right-hand side term in the propagation equation of the harmonic field [Eq. (2)], is written

$$\vec{P}_q^{\text{NL}}(x, y, z', t') = N_a(x, y, z', t') \vec{x}_q(x, y, z', t') e^{iq\varphi_1(x, y, z', t')}, \quad (4)$$

where $\vec{x}_q(x, y, z', t') = |\vec{x}_q(x, y, z', t')| e^{i\varphi_q(x, y, z', t')}$ is the dipole moment component at frequency $\omega_q = q\omega_1$. $\varphi_1(r, z, t)$ is the phase of the laser field envelope $E_1(r, z, t)$, obtained by solving the propagation equation for the fundamental, and φ_q is the dipole phase. \vec{x}_q can be calculated using the strong-field and saddle-point approximations [42–44]. It then writes as a coherent sum over the different electron trajectories (s) contributing to the q^{th} harmonic emission, that are labeled by the corresponding ionization and recombination times t_s' and t_s , and canonical momentum p_s :

$$\vec{x}_q = \sum_{\text{traj } s} \vec{d}_x^* (p_s + A(t_s)) \times \exp[i\Theta(p_s, t_s, t_s')] a(p_s, t_s, t_s'), \quad (5)$$

where a_s and Θ_s are the amplitude and phase of the recolliding electron wave packet and \vec{d}_x^* is the transition dipole moment between the continuum and ground states. Θ_s identifies to the Legendre-transformed action acquired by the electron

wave packet along the corresponding trajectory s : $\Theta_s = \omega_q t_s - S(p_s, t_s, t'_s)$, with

$$S(\vec{p}_s, t_s, t'_s) = \int_{t'_s}^{t_s} dt'' \left(\frac{(\vec{p}_s + \vec{A}(t''))^2}{2} + I_p \right), \quad (6)$$

$A(t)$ is the vector potential associated with the laser electric field $E_1(t)$, and I_p , the ionization potential of the target. The total phase of each trajectory contribution to the harmonic dipole thus reads $\varphi_{q,s} = -\arg(d_{x,s}) + \Theta_s$, where $d_{x,s}$ is the recombination dipole moment. Its time- and space-dependent part can be approximated using $\varphi_{q,s} \simeq -U_p \tau_s \simeq -\sigma_{q,s} I$, where U_p is the ponderomotive potential and $\tau_s = t_s - t'_s$ the electron travel time along the s electron trajectory [45]. The contributing trajectories are of quite generic types for high harmonics, whatever the atom. When the considered harmonic is in the plateau region, there are mainly two trajectories—referred to as *short* and *long*, respectively—which contribute to the emission, corresponding to $\sigma_q^{\text{short}} \simeq 1 \times 10^{-14}$ rad cm²/W and $\sigma_q^{\text{long}} \simeq 24 \times 10^{-14}$ rad cm²/W (in the cutoff, $\sigma_q^{\text{short}} \simeq \sigma_q^{\text{long}} = \sigma_q$). In the simulations presented in Sec. IV, only these two trajectories are taken into account in the dipole calculation. Simulations performed with the full dipole give similar results, thanks to phase matching which filters out the contribution of trajectories longer than the two shortest ones.

We further assume that the group velocity dispersion is negligible. This is the case for diluted media and not too broad spectra ($\Delta\omega_q \ll q\omega_1$). The fundamental and harmonic pulses then propagate at the same group velocity ($v_{g1} = v_{gq} = v_g \simeq c$). In a frame moving at the group velocity of the pulses ($z' = z, t' = t - z/c$), the solution of the quasistationary problem is obtained by solving Eqs. (1) and (2) for different times in the laser pulse envelope. The field equations to be solved finally read

$$\nabla_\perp^2 \vec{E}_1 + 2ik_1^0 \left(\frac{\partial \vec{E}_1}{\partial z'} \right) + 2k_1^0 \delta k_1(x, y, z', t') \vec{E}_1 = \vec{0}, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \nabla_\perp^2 \vec{E}_q + 2ik_q^0 \left(\frac{\partial \vec{E}_q}{\partial z'} \right) + 2k_q^0 (\Delta k_q^0(x, y, z', t') \\ + \delta k_q(x, y, z', t')) \vec{E}_q = \frac{-q^2 \omega_1^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{P}_q^{\text{NL}}(x, y, z', t'). \end{aligned} \quad (8)$$

To model the generating medium, we consider an (initial) truncated Lorentzian density profile with an FWHM L , and of total width $2L$ (truncation at 20% of the initial peak density):

$$\begin{aligned} N_a(z, 0) &= \frac{N_0}{1 + \frac{z^2}{L^2}}, \quad \text{for } |z| < L, \\ N_a(z, 0) &= 0, \quad \text{otherwise,} \end{aligned} \quad (9)$$

with N_0 the peak atomic density.

The set of propagation equations [Eqs. (7) and (8)] is solved numerically using a finite-difference method. Typically, 800×800 spatial grid points are used in the (x, y) plane and 300 along the propagation direction. Equations (7) and (8) are integrated using an alternate-direction-implicit (ADI) scheme which is second-order accurate for both transverse and longitudinal coordinates, and usually stable for large steps (in the z direction, here). The propagation equation for the

fundamental field [Eq. (7)], which is nonlinear through the dependence of $\delta k_1(x, y, z, t)$ on the field intensity, is solved first. Once the fundamental field is obtained at a given position z_i , the source term P_q^{NL} in the equation on the harmonic field and $\delta k_q(x, y, z, t)$ are evaluated at the same position $z = z_i$. Then, we solve the propagation for the harmonic field [Eq. (8)]. The calculation is repeated for each abscissa z and time t . Neumann boundary conditions ($\frac{\partial E_x}{\partial x} = \frac{\partial E_y}{\partial y} = 0$) are used in x_{\min} , x_{\max} , y_{\min} , and y_{\max} . The far-field harmonic intensity profile, which directly compares to the experimental data, is calculated either in the spatial domain at the harmonic frequency,

$$\begin{aligned} I_{ff}(X, Y) &= \int |E_q^{ff}(X, Y, t)|^2 dt \\ &= \int \left| \iint E_q^{nf}(x, y, t) e^{-ik_q^0 \frac{Xx+Yy}{z_{\text{obs}}}} dx dy \right|^2 dt, \end{aligned} \quad (10)$$

or, as in the experimental results reported in Sec. V, in the spatospectral domain by integrating along the spatial dimension perpendicular to the two-source axis and by taking the Fourier transform on the time variable:

$$I_{ff}(X, \omega) = \left| \mathcal{F} \left\{ \int E_q^{ff}(X, Y, t) dY \right\} \right|^2, \quad (11)$$

where (X, Y) are the transverse coordinates in a plane located at a distance z_{obs} from the exit of the generating medium. The superscripts *nf* and *ff* stand for *near-field* and *far-field*, respectively. Generally, the time integration is performed over 100 points in the temporal envelope.

IV. NUMERICAL SIMULATION OF HHG PHASE SPECTROSCOPY

In this section, we apply the model described above to two different gas targets. First we report on simulations performed with argon gas varying the focusing geometry. Second, we consider the situation in which one of the IR lobes interact with argon while the second interacts with krypton. In both cases, we compute the two corresponding harmonic fields at the exit of the medium, add them coherently, and propagate them to the far field where they may interfere. We finally analyze their fringe pattern and extract their relative phase. In all simulations, we consider a Ti:sapphire laser at $\lambda = 800$ nm, with a 50-fs FWHM Gaussian pulse, focused in a 500- μm FWHM gas jet whose profile is given by Eq. (9), with a peak density of 3.5×10^{17} atoms cm⁻³. The annular fundamental field at the entrance of the medium is calculated taking into account all optics in front of the gas medium (see Fig. 2), i.e., successively a reflection on a drilled mirror, an aperture, the DOE, and the lens. The drilled mirror was here introduced to mimic a collinear RABBIT setup (reconstruction of attosecond beating by interference of two-photon transitions [3]) that we envision using in future experiments. Similar results were observed with a plain beam. All other parameters are the same as in Sec. II.

With the focusing device considered here, the laser peak intensity reaches 1.45×10^{14} W cm⁻², which is well below the saturation intensity for argon gas ($I_{\text{sat}} = 2.5 \times 10^{14}$ W/cm²) and slightly below the one for krypton gas ($I_{\text{sat}}^{\text{Kr}} = 1.5 \times 10^{14}$ W/cm²). The corresponding harmonic

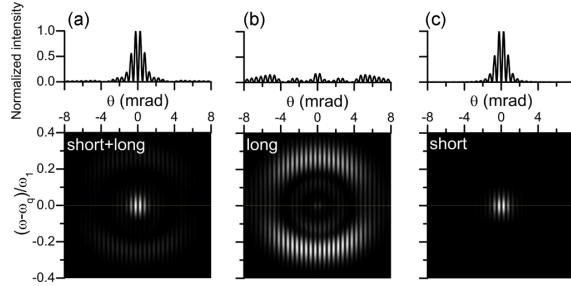


FIG. 3. (Bottom line) Spatsiospectral interference patterns observed in the far field in argon for H21 and $z_f = 0$ with (a) short- and long-trajectory dipole, (b) only long-trajectory dipole, and (c) only short-trajectory dipole. The maps are normalized to 1 for their peak intensities. (Top line) Cuts at the central frequency of the harmonic.

cutoff is between H27 and H29 for argon and about H27 for krypton.

We first consider generation of H21 in argon, focusing at $z_f = 0$ and an observation distance of $z_{\text{obs}} = 80$ cm. The spatsiospectral map is displayed in Fig. 3(a). In these numerical conditions, the overlap between the beams radiated by the two sources is good and we observe spatial fringes. They are spread over two regions, a bright central one and a faint annular one, which we attribute, respectively, to the short and long trajectories. Indeed, when the contribution of the short trajectory to the dipole is turned off, the central part is almost fully suppressed [see Fig. 3(b)] while the annular part remains. We therefore expect to be able to experimentally separate the contributions from the short and long trajectories. Besides, as expected from the antisymmetry of the fundamental beam, the central fringe is dark [46] all along the spectral dimension (see cuts in Fig. 3).

To test the predictions made in Sec. II concerning the overlap of the wave fronts generated at different focus locations, we computed in the same conditions the harmonic fields for $z_f = -30, -10, 0$, and $+10$ mm. First, for a focus position 30 mm in front of the gas medium (Fig. 4), we observe a splitting of the bright central spot along the spatial axis as compared to $z_f = 0$ (Fig. 3). The overlap of the harmonic beams only survives in a small central zone although their individual envelope shows an increased divergence. In this

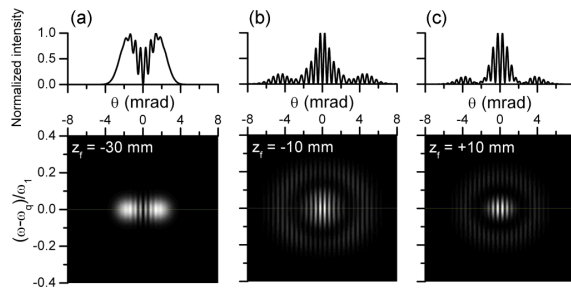


FIG. 4. Evolution with focus position of the fringe pattern in the spatsiospectral representation for H21 and argon gas. Negative (respectively, positive) values of z_f correspond to focus positions upstream (respectively, downstream) of the gas medium.

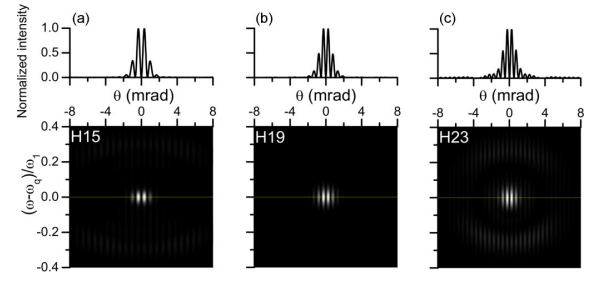


FIG. 5. Dependence with harmonic order of the fringe pattern in the spatsiospectral representation for $z_f = 0$.

focusing geometry, the peak intensity of the IR laser on target is quite low (0.5×10^{14} W/cm²) and H21 is in the cutoff region. $|\sigma_{21}|$ (see Sec. III) being larger when H21 is in the cutoff than $|\sigma_{21}^{\text{short}}|$ when it is in the plateau [47], the harmonic divergence is increased but this should therefore result in a larger fringe pattern if the directions of propagation are not modified. However, the phase profile of the fundamental IR beam locally shows oppositely tilted slopes at the two intensity maxima [Fig. 1(c)]. Since the main direction of the harmonic emission is orthogonal to the local instantaneous phase front of the IR laser (see, e.g., Refs. [48,49]), here the XUV fields from the two sources will propagate away from one another, i.e., $\delta\theta$ is large and positive (Fig. 2) and their overlap in the far field is drastically reduced. This is a pure effect from the DOE design.

When going towards the laser focus and passing by it down to $z_f = +10$ mm, $\delta\theta$ decreases and changes sign [Fig. 1(c)]. The beams from the two sources are deviated towards the laser axis and the overlap gets better (Fig. 4). It spreads over the whole pulse spatial envelope from $z_f = -10$ mm to $z_f = +10$ mm, which corresponds to the confocal parameter (defined as twice the Rayleigh range) of the optical device considered here. Over this distance, the laser intensity does not change significantly and H21 is in the plateau region. It is also worth mentioning that for all values of z_f the long and short trajectories' contributions remain clearly separated.

Figure 5 shows the intensity of the harmonic fields in the observation plane for H15, H19, and H23 for a focus position $z_f = 0$. For all harmonic orders we observe well contrasted interference patterns with a dark central fringe. The fringe spacing as a function of the harmonic order is reported in Fig. 6. As expected, it scales as the fringe spacing in Young's double-slit experiment (solid line in Fig. 6).

We now focus on the case of two interfering harmonic sources produced at $z_f = 0$ in two different gas media, argon and krypton. In our conditions of weak electron and atomic dispersions and loose focusing geometry, we expect phase matching to be dominated by the dipole-phase contribution. The phase difference between the argon and krypton emissions should then scale as $\Delta\varphi_q$. Since we have used hydrogenic dipoles for the transition dipole moments in both gases, no phase difference is introduced by the recombination. One is left with the difference in quasiclassical action: $\Delta\varphi_q = \Delta\Theta_s \simeq \Delta I_p \tau_s$ [19]. In the following, we restrict our analysis to the *short* trajectory. Figure 7 gives the fringe pattern for H19, computed in the spatsiospectral representation. We observe (i) a spectral curvature of the fringes (bottom panel) and (ii) a

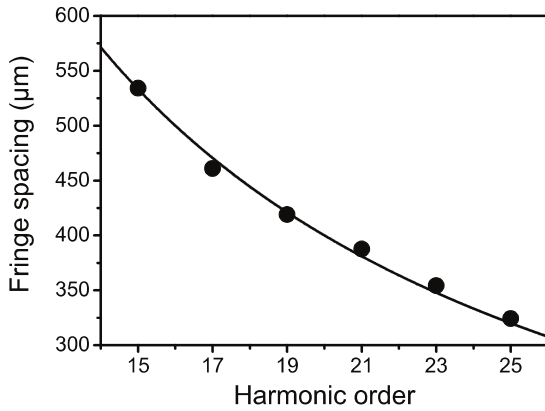


FIG. 6. Scaling of the fringe spacing with harmonic order. (Solid line) Fringe spacing given by $\frac{\lambda_{\text{obs}}}{d}$ where λ is the wavelength of the harmonic and d is the spacing between the slits. In our case, $z_{\text{obs}} = 80$ cm and $d \approx 80$ μm from Fig. 1.

shift of the fringe spacing along the spatial dimension (cut in top panel). Both effects can be analytically attributed to the I_p difference between argon and krypton (see Appendix for more details). For a given harmonic order q in the plateau, the higher the I_p the lower $|\sigma_q^{\text{short}}|$. Therefore, the two sources show different divergences and spectral phase modulations resulting in the observed spatio-spectral curvatures.

In the remainder of this section we analyze the central frequency component of the short trajectories. Comparing the two cuts shown in Fig. 7, obtained for argon gas alone and argon plus krypton, we can see a clear fringe shift around $\theta = 0$ of about π radian. The phase difference thus retrieved is reported in Fig. 8 and the analysis procedure is repeated for all harmonic orders up to H31 (the results for H29 and H31 are not shown here) using the spatio-spectral representation as above. The results (full symbols in Fig. 8) are compared to the single atom dipole phase difference, given by $\Delta I_p \tau_s$. This phase difference is plotted for three laser intensities $I = 1.1 \times 10^{14}$ W/cm² (black), 1.3×10^{14} W/cm² (light gray), and 1.45×10^{14} W/cm² (medium gray), respectively. For H15–H21, the general trend of the data extracted from the fringe patterns is in good agreement with the single atom dipole prediction, but shifted up by $\simeq 0.2\pi$ rad. For harmonics above H21, a large deviation occurs, shifting by more than π radian the phase difference for H25 and H27. For harmonics above H27, the far-field interference patterns were strongly distorted and it was impossible to reliably read out the phase.

All these distortions are due to the strong depletion of the krypton medium at the time in the temporal envelope of the laser pulse when these harmonic orders are generated in the plateau region. In Fig. 9, we draw the infrared temporal envelope profile used for the numerical experiment. The cutoff intensity of each harmonic order (lower axis), i.e., the intensity at which each harmonic order enters the plateau, is depicted by the solid and open symbols, respectively, for argon and krypton. On the same plot, we draw (upper axis) the depletion of the argon and krypton medium as a function of time. It appears clearly that from H21 on, the krypton medium is more

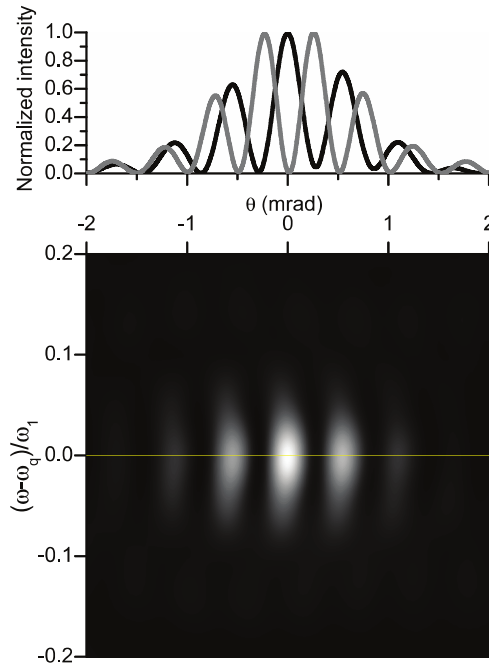


FIG. 7. (Color online) Fringe pattern of H19 computed in the spatio-spectral domain resulting from interferences between harmonics produced in argon and krypton gases (bottom map). Focus position, $z_f = 0$. (Top panel) Cut through the map at the central frequency of the harmonic for two argon sources (light gray, from Fig. 5) and for the argon plus krypton case (black).

and more ionized, which results in a significant contribution of the free electron dispersion to the macroscopic phase, and thus a deviation from the microscopic phase. For H27 and

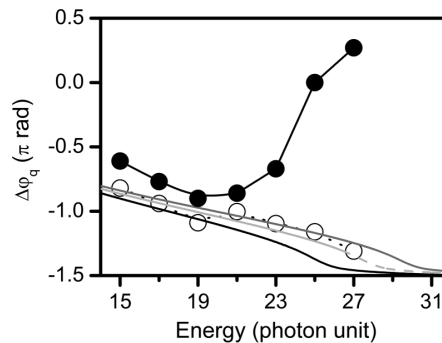


FIG. 8. Phase difference between argon and krypton as a function of harmonic order for the *short* trajectory. The first spectral derivative of this phase difference would give the difference in group delay between the two species. (Solid symbols) Data deduced from the analysis illustrated in Fig. 7 for H19. (Open symbols) Data deduced from the analysis of the numerical experiment when the ionization of the generating medium is turned off in the code (fringe pattern not shown here). Lines are as follows: $\Delta I_p \tau_s$ calculated for $I = 1.1 \times 10^{14}$ W/cm² (black), 1.3×10^{14} W/cm² (light gray), and 1.45×10^{14} W/cm² (medium gray), respectively.

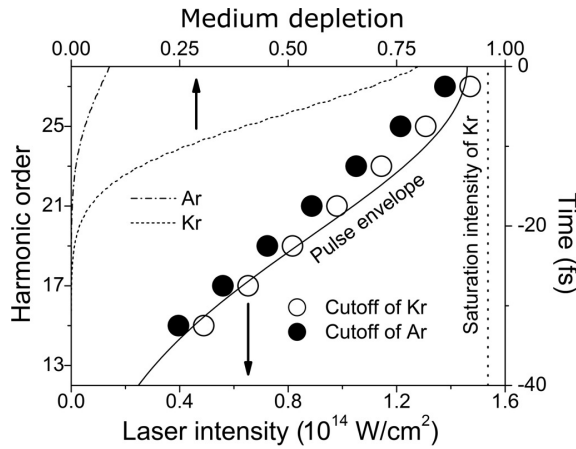


FIG. 9. (Plain line) Temporal envelope of the generating laser beam used in the numerical simulation. (Dashed lines) Argon and krypton (see legend) medium depletion as a function of time. (Symbols) Cutoff value for HHG in argon (solid) and krypton (open) as a function of laser intensity.

higher orders, the high degree of ionization results in strong distortions of the harmonic beams due to depletion, phase mismatch, and possibly defocusing of the laser beam. To confirm this interpretation, we repeated the 3D simulations in the same conditions but now numerically turning off the ionization of the generating medium. The phase difference extracted from the fringe patterns thus obtained (open symbols in Fig. 8) is now in complete agreement with the single atom dipole prediction for an intensity of $1.45 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ up to H27.

To summarize this part, it was shown that using a binary DOE to generate two harmonic sources, one can extract the phase difference of the macroscopic harmonic beams radiated from the two sources. Furthermore, if the ionization in both generating media is kept low (meaning low intensity and low pressure), the two-source interferometry gives access to the microscopic phase difference. This is particularly important for the high orders that are generated close to the peak of the laser envelope and are thus more sensitive to the medium ionization.

V. EXPERIMENTAL HHG PHASE SPECTROSCOPY USING A DOE IN CO_2

We tested these numerical predictions experimentally using the laser ultracourt accordable (LUCA) Ti:sapphire laser in CEA-Saclay, which is based on the chirped pulse amplification (CPA) scheme and delivers 800-nm, 30-mJ, 50-fs pulses at a repetition rate of 20 Hz. Immediately before the compression stage, the laser beam goes through a modal filtering stage (hollow-core fiber) [50]. It finally yields a beam quite close to the fundamental transverse electromagnetic mode of propagation (TEM_{00}), well adapted to phase shaping using DOE. The experimental setup itself is very similar to the scheme depicted in Fig. 2 but for a few minor technical differences. We first split the beam into two parts to save 20% of the energy for further molecular alignment (see below). The remaining 80% goes through a 1-mm-thick fused silica $0-\pi$

phase plate manufactured by SILIOS Technologies which is antireflection coated at 800 nm. It is subsequently focused by a 50-cm focal length lens placed on a translation stage. In these first experiments, to simplify our setup, we did not use any annular beam. The peak intensity at focus in each source is estimated to be $1.2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. The gas is injected in the generation chamber through a cylindrical nozzle by an Attotech piezo-pulsed valve used with a backing pressure of 4 bars, ensuring significant cooling of the gas (a similar injection setup was described in Ref. [51]). A combination of grazing incidence (157°) flat and toroidal mirrors set in the Rowland configuration inserted after the generation stage produces an image of the focus at the entrance of the XUV analyzer. For the latter, we set a photon spectrometer composed of a flat-field cylindrical Hitachi grating ($1200 \text{ grooves mm}^{-1}$) in combination with a set of two microchannel plates (MCPs) coupled to a phosphor screen. In the plane of incidence of the grating, the harmonics are focused and spectrally dispersed. Along the other transverse direction, they are reflected off the grating, and continue to diverge and form an interference fringe field. The distances from the image source to the grating and from the grating to the imaging device are set, respectively, at 56 and 24 cm. We checked that it ensured a good quality flat field on the detector for our spectral range. Finally, the image of the phosphor screen is made by a Basler A102f CCD camera triggered by the laser. Having the image of the sources in an intermediate plane could allow us to place in future experiments, at the focus of the toroidal mirror (i) a photoelectron spectrometer, allowing RABBIT measurements or (ii) a slit selecting the radiation from one source only, thus allowing spectral phase and amplitude studies in the same generating conditions as the two source phase studies.¹

From the numerical section, it was predicted that using such a DOE to create two sources requires us to place the laser focus close to or downstream from the gas jet to observe fringes (see Fig. 4). We could reproduce this behavior experimentally as reported in Fig. 10. When the position of the focus is located upstream from the jet (left column), the harmonics from the two sources are spatially separated and barely interfere. On the contrary, in the central position (central column), and even more obviously when the focus is located downstream of the jet (right column), the two sources progressively overlap, showing up fringes. It is remarkable that even with a 20-Hz energetic laser and the long distances used, the interferometric stability is preserved on the MCPs, allowing averaging over hundreds of shots without blurring the image. In the same experimental campaign, we also tried other interferometric schemes similar to the ones described in Refs. [23,30] and observed a better short- and long-term stability for the DOE-based scheme. In the following, we focused the laser slightly after the gas jet so that the overlap between the beams radiated by the two sources was good.

¹ It should be noted that at variance with other setups [23], in the present case, which is purely interferometric, clipping half of the phase mask yields one centered IR spot in the focal plane of a lens which has little to do in shape and peak amplitude with only one of the two sources used for phase measurements. We thus need to postselect one source for amplitude studies.

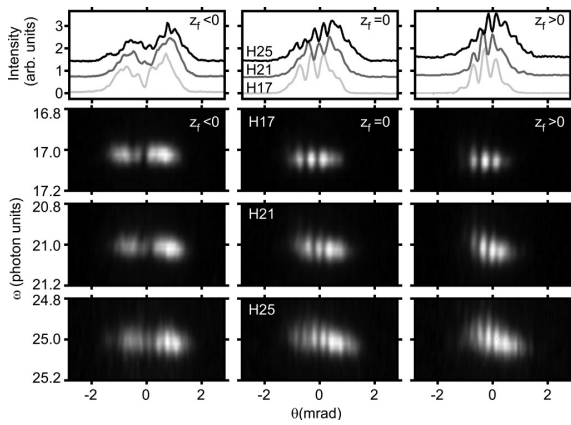


FIG. 10. Scan of the focus position in the N_2 gas jet for H17, H21, and H25. $z_f < 0$ (respectively, $z_f > 0$) corresponds to a laser focus located upstream (respectively, downstream) of the gas jet. The images are averaged over 70 laser shots. The three upper panels show cuts integrated spectrally over the 0.25 photon unit centered on the peak frequency of each harmonic. The cuts are progressively shifted up to ease visualization.

The numerical study has shown that the phase of the fringes can map the SFA-dipole phase difference between the two sources. This was demonstrated in the specific case of two sources generated in two atomic gases having their I_p 's 1.7 eV apart. The fringe shift was then dominated by the continuum phase difference $\Delta I_p \tau_s$. Since aligning molecules, in particular carbon dioxide, is relatively easy as compared to designing two cells 40 μm apart that would contain different gases, we decided to test the device by scanning the rotational revival of impulsively aligned molecules. In that case, only one source is nonadiabatically aligned by a pump pulse, the other being left isotropic. It was recently claimed that harmonic generation in molecules at different alignment angles may show contributions from orbitals located just below the highest occupied molecular orbital (HOMO), and thus put into play different I_p 's [16,52,53]. This was thoroughly studied, in particular, in carbon dioxide [16] where the contributions from HOMO-1 (HOMO-2) become important at 90° (0°), respectively. The large energy difference with HOMO of 3.5 eV (4.3 eV) should result in large phase deviations. Moreover, using aligned molecules as the generating medium offers the possibility to explore one more term in the dipole phase. Indeed, the recombination dipole phase $\arg(d_x)$ varies with the angle between the recolliding direction (parallel to the laser polarization) and the molecular axis. Scanning alignment revivals in carbon dioxide thus appears as a relevant test case for our device.

To impulsively align carbon dioxide, we used the spare 20% of the laser beam and, with a set of mirrors, let it propagate up to the focusing lens almost parallel to the generating beam but laterally shifted. On the way, it is stretched up to 120 fs using a 4-cm glass rod. Its size and energy are adjusted (as is the generating beam) by dedicated iris and attenuator. This allows the matching of the sizes of the foci of the alignment and generation beams independently without altering their peak intensities. Finally, the alignment beam is overlapped at the

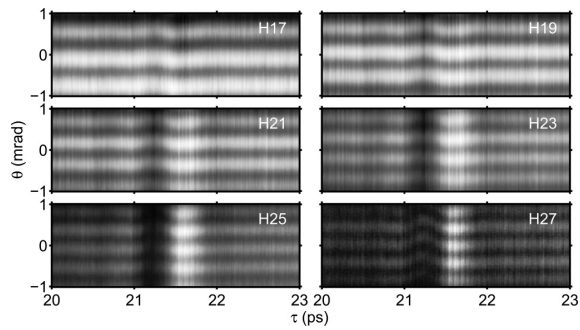


FIG. 11. Fringe pattern evolution with pump-probe delay for H17–H27 in the vicinity of CO_2 half revival. The intensity is integrated spectrally over 0.25 photon unit centered on the peak frequency of each harmonic.

focus with only one of the two sources by slightly tilting the last mirror in the alignment beam line. The intensity at the focus of the pump alignment beam is estimated to be $5 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$, well below the probe generation beam.

In Fig. 11, we plot the spectrally integrated fringe pattern cropped in the central part of each harmonic from H17 to H27 as a function of the pump-probe delay, using steps of 7 fs. The polarization of the generating beam was parallel to that of the alignment pump. It is already apparent on this raw data that all fringes are altered in amplitude and phase around the delay corresponding to the half revival of the rotational wave packet (21.2 ps). To extract the amplitude and phase variations for each delay, we Fourier transformed the corresponding spatial profile and filtered out the oscillating component. Following Eq. (1) given in Ref. [25], the phase and squared amplitude of this component are normalized out of the revival and reported against the delay in Fig. 12. On the intensity curves, we observe the typical shape of the harmonic yield as the delay passes by the half revival of CO_2 : The yield is minimum when the molecules are aligned at 0° at 21.2 ps, and maximum at antialignment (21.7 ps) when the molecules are aligned at 90° . The contrast of the revival (defined as the ratio between antialignment and alignment) increases with the order, finally reaching a 10:1 ratio at H27, which is a good indication of a significant degree of alignment.

As for the phase, all harmonic orders display the same shape, with a hump at the delay corresponding to aligned molecules and a dip for antialigned molecules. The phase excursion reaches almost π radian peak to peak for H27. At variance with the data reported in Refs. [23,29], the evolution of the phase is here smooth which may be explained by the finer sampling of the revival and the high resolution of our setup (20 mrad for H27 estimated by calculating the standard deviation of the data outside the half revival). The smooth evolution reported here is compatible with that reported in Ref. [16], although the probed angular distributions are slightly different in the two experiments: They kept the pump-probe delay constant at 21.2 ps and scanned the angle between the pump and probe polarizations. It should be noted that both experiments probe the phase of the same component of the emitted electric field. Indeed, the two-source technique gives the phase of the component parallel to the polarization direction of the reference

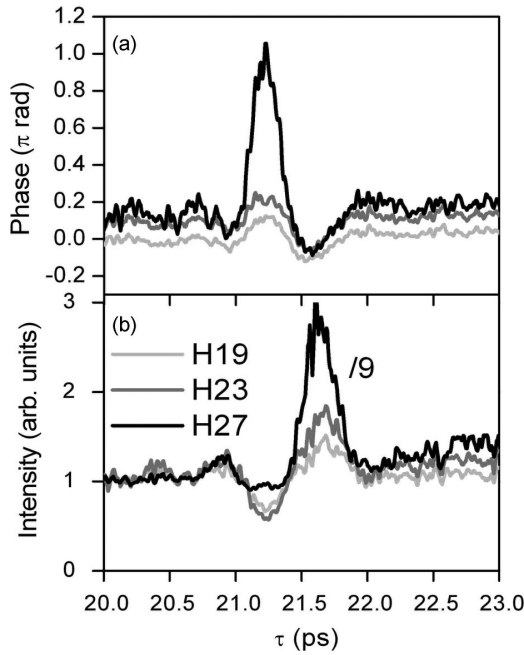


FIG. 12. Phase (a) and intensity (b) variations with pump-probe delay extracted by a Fourier transform of the fringe pattern shown in Fig. 11. For each harmonic order both the phase (in units of π radian) and the intensity are normalized to their value at delay 19.5 ps. A sliding smoothing filter over three points has been applied. The amplitude curve of H27 has been divided by 9 and shifted up by 8/9 to ease the visualization of all curves.

emission from the isotropic gas target, that is, to the IR field polarization. Note that in our case, since the polarization of the generating beam is kept parallel to that of the aligning beam and we only vary the pump-probe delay, the symmetry implies that there is no perpendicular HHG component. It can also be noted that we found a positive phase difference between 0 and 90° at variance with Ref. [16] but in agreement with Ref. [13] which is consistent with the fact that our experimental conditions are close to the one described in [13].

Another difference is that the π -phase evolution is here observed at H27 whereas it appears at H33 in Refs. [23,29] and at H23 for the $\simeq 2$ -radian shift reported in Ref. [16]. The latter reference showed that these phase shifts are the result of a destructive interference between HHG contributions from the HOMO and HOMO-2 for 0° alignment in the cutoff region of the harmonic spectrum. This dynamical interference is controlled by the relative phase of the two channels, given by $\Delta I_p \tau_s$, as discussed above in the case of argon and krypton generation. This phase being dependent on the intensity of the generating laser (see Fig. 8), the destructive interference shifts spectrally depending on the generation conditions.

Phase difference between alignment (at 0°) and antialignment (at 90°) is plotted in Fig. 13. The first striking feature is that it is quite flat for the plateau harmonics, from H17 to H23. The deviation from the phase difference corresponding to HOMO-2 (respectively, HOMO) dominating at 0° (re-

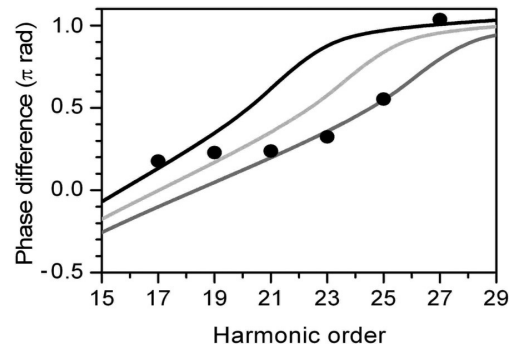


FIG. 13. Measured phase difference between pump-probe delays 21.2 and 21.7 ps (black dots). Lines are as follows: $\Delta I_p \tau_s$ for HOMO-1 and HOMO calculated for $I = 0.8 \times 10^{14}$ W/cm² (black), 1.1×10^{14} W/cm² (light gray), and 1.2×10^{14} W/cm² (medium gray), respectively.

spectively, 90°), is then quite large as this would induce a linearly varying phase (see Fig. 8). This deviation between the experiment and the simple two-orbital model, is due to the fact that the weight of each orbital is not constant over the explored spectral range and the plateau emission is dominated by the HOMO for both angles. In this case, the recombination dipole phase of HOMO is the only remaining factor for phase difference. This recombination phase varies by 0.25π rad between 0° and 90° for all harmonic orders in this range [16], in good agreement with the measured value. For cutoff harmonics (H25–H27), the increasing contribution of HOMO-2 at 0° leads to a strong deviation of the phase, explaining the distortion in Fig. 13.

VI. CONCLUSION

In this paper we introduced a scheme for HHG two-source interferometry based on the use of a binary DOE. We numerically investigated the macroscopic harmonic emission from the twin IR foci created by the DOE at the focus of a lens using a full 3D propagation code and SFA for dipole modeling. We numerically predicted and experimentally confirmed that the relative front tilt of the two IR foci govern the far-field XUV overlap and that focusing the IR upstream of the gas jet results in a restricted interference field. We then performed two numerical experiments: We first considered two sources generated in argon, and secondly, one source generated in argon and the other one in krypton. We analyzed the far-field fringe patterns thus computed and showed that the phase retrieved at the central frequency of the harmonic and on the optical axis is in good agreement with the single atom SFA-dipole phase difference. This confirms that phase matching does not affect the phase of the harmonic emission in these numerical conditions. We further reported on experimental measurements of the phase from aligned carbon dioxide passing by its half revival. A smooth π phase evolution is measured at H27, giving indications of multi-orbital contributions in the cutoff. In the plateau, the constant phase difference between alignment and antialignment points to a dominant HOMO contribution for both 0° and 90° alignments.

This study lays the foundations for a number of experimental and numerical future studies. Numerically, the macroscopic harmonic emission from aligned molecules could be investigated. Analyzing all the spatio-spectral map, including the off-spectral-axis contributions from the long and short trajectories, could provide new insights into strong-field dynamics in molecules. In particular, one may think of deriving a one-to-one mapping of the spectral shifts of the harmonics towards the generation intensity, through the amplitude of the intrinsic self phase modulation of HHG. Moreover, the numerical study validates the possibility of combining this DOE two-source interferometric setup with RABBIT to perform these two kinds of phase measurements in exactly the same experimental conditions. This paves the road towards full mapping of the attosecond emission from aligned molecules. We also predict that a similar setup could be used to measure the phase difference between short and long trajectories without varying the generating beam intensity as performed up to now [54].

ACKNOWLEDGMENTS

We thank B. Allard for technical support. We acknowledge financial support from the EU-FP7-ATTOFEL and ANR-09BLAN-0031-01. A.C. acknowledges funding from DGA.

APPENDIX: ANALYTICAL DERIVATION OF THE VARIATIONS OF THE FRINGE SPACING AND CURVATURE FOR TWO DIFFERENT GAS SOURCES

We here consider two punctual harmonic sources located in $(x_{\text{gas}}, z_{\text{gas}})$, where gas may stand for Kr or Ar, which radiate spherical waves propagating along the z axis. The analytical expression for the spatial part of their electric field denoted E_{gas} , reads

$$E_{\text{gas}}(x, y, z) = \frac{E_{0,\text{gas}}}{z - z_{\text{gas}}} e^{i[k(z - z_{\text{gas}}) + \frac{k}{2} \frac{(x - x_{\text{gas}})^2}{z - z_{\text{gas}}} + \frac{k}{2} \frac{(y - y_{\text{gas}})^2}{z - z_{\text{gas}}} + \phi_{\text{gas}}]}. \quad (\text{A1})$$

Here ϕ_{gas} stands for the phase of the harmonics at their source. k is the wave vector of light and $E_{0,\text{gas}}$ an initial amplitude at the source. Considering symmetric sources with respect to the optical axis, and a z origin (z_0) located halfway between the two sources to account for different divergences, we now write $x_{\text{Ar}} = -x_{\text{Kr}} = \delta x$, $z_{\text{Ar}} = z_0 + \delta z$, and $z_{\text{Kr}} = z_0 - \delta z$. In the distance, δz is negligible compared to z and the intensity of the far-field fringe pattern reads

$$I = \frac{E_{0,\text{Ar}}^2}{(z - z_0)^2} + \frac{E_{0,\text{Kr}}^2}{(z - z_0)^2} + 2 \frac{E_{0,\text{Ar}} E_{0,\text{Kr}}}{(z - z_0)^2} \cos(\phi(x)), \quad (\text{A2})$$

where the Taylor expansion of $\phi(x)$ writes, up to second-order terms in $\frac{\delta z}{z - z_0}$,

$$\begin{aligned} \phi(x) = & \phi_{\text{Ar}} - \phi_{\text{Kr}} - 2k\delta z + \frac{k\delta x^2 \delta z}{(z - z_0)^2} \\ & - \frac{2k\delta x}{z - z_0} x + \frac{k\delta z}{(z - z_0)^2} x^2 + o\left(\frac{\delta z}{z - z_0}\right). \end{aligned} \quad (\text{A3})$$

The terms of the first line are just constant against the spatial coordinate in the observation plane (x); only the second line terms are responsible for fringes. The local spatial frequency, $K_i(x) = \frac{2\pi}{i} = \frac{\partial \phi}{\partial x}$, where i is the fringe spacing, writes

$$K_i(x) = -\frac{2k\delta x}{z - z_0} + \frac{2k\delta z}{(z - z_0)^2} x. \quad (\text{A4})$$

The last part on the right-hand side is responsible for variations in the fringe spacing for a given wave vector k . It is thus sufficient to have the two sources slightly offset along the z axis ($\delta z \neq 0$), as reported in, e.g., Ref. [8], to observe curved fringes.

Similar calculations can be derived in the temporal domain, starting from

$$E_{\text{gas}}(t) = E_{0,\text{gas}}(t) e^{-i\sigma_{\text{gas}} I_0 (1 - \frac{t^2}{\tau^2} + o(\frac{t^2}{\tau^2}))}, \quad (\text{A5})$$

but taking the Fourier transform of the temporal dependence of the harmonic electric field to get to the spectral representation. The curvature of the fringes in the spatio-spectral representation (Fig. 7) is then retrieved straightforwardly.

-
- [1] P. Antoine, A. L'Huillier, and M. Lewenstein, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1234 (1996).
 - [2] F. Krausz and M. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 163 (2009).
 - [3] P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, P. Balcou, H. G. Muller, and P. Agostini, *Science* **292**, 1689 (2001).
 - [4] M. Hentschel, R. Kienberger, C. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz, *Nature (London)* **414**, 509 (2001).
 - [5] Y. Mairesse, O. Gobert, P. Breger, H. Merdji, P. Meynadier, P. Monchicourt, M. Perdrix, P. Salières, and B. Carré, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 173903 (2005).
 - [6] F. Quéré, Y. Mairesse, and J. Itatani, *J. Mod. Opt.* **52**, 339 (2005).
 - [7] K. T. Kim, D. H. Ko, J. Park, V. Tosa, and C. H. Nam, *New J. Phys.* **12**, 083019 (2010).
 - [8] E. Frumker, G. G. Paulus, H. Niikura, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, *Opt. Lett.* **34**, 3026 (2009).
 - [9] D. R. Austin, T. Witting, C. A. Arrell, F. Frank, A. S. Wyatt, J. P. Marangos, J. W. Tisch, and I. A. Walmsley, *Opt. Lett.* **36**, 1746 (2011).
 - [10] N. Dudovich, O. Smirnova, J. Levesque, Y. Mairesse, M. Y. Ivanov, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, *Nat. Phys.* **2**, 781 (2006).
 - [11] J. M. Dahlström, T. Fordell, E. Mansten, T. Ruchon, M. Swoboda, K. Klünder, M. Gisselbrecht, A. L'Huillier, and J. Mauritsson, *Phys. Rev. A* **80**, 033836 (2009).
 - [12] J. M. Dahlström, A. L'Huillier, and J. Mauritsson, *J. Phys. B* **44**, 095602 (2011).
 - [13] W. Boutu, S. Haessler, H. Merdji, P. Breger, G. Waters, M. Stankiewicz, L. J. Frasinski, R. Taïeb, J. Caillaud, A. Maquet,

- P. Monchicourt, B. Carré, and P. Salières, *Nat. Phys.* **4**, 545 (2008).
- [14] C. Vozzi, M. Negro, F. Calegari, G. Sansone, M. Nisoli, S. de Silvestri, and S. Stagira, *Nat. Phys.* **7**, 823 (2011).
- [15] S. Haessler, J. Caillat, and P. Salières, *J. Phys. B* **44**, 203001 (2011).
- [16] O. Smirnova, Y. Mairesse, S. Patchkovskii, N. Dudovich, D. Villeneuve, P. Corkum, and M. Y. Ivanov, *Nature* (London) **460**, 972 (2009).
- [17] S. Haessler, J. Caillat, W. Boutu, C. Giovanetti-Teixeira, T. Ruchon, T. Auguste, Z. Diveki, P. Breger, A. Maquet, B. Carré, R. Taïeb, and P. Salières, *Nat. Phys.* **6**, 200 (2010).
- [18] Z. Diveki, A. Camper, S. Haessler, T. Auguste, T. Ruchon, B. Carré, P. Salières, R. Guichard, J. Caillat, A. Maquet, and R. Taïeb, *New J. Phys.* **14**, 023062 (2012).
- [19] T. Kanai, E. J. Takahashi, Y. Nabekawa, and K. Midorikawa, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 153904 (2007).
- [20] N. Wagner, X. Zhou, R. Lock, W. Li, A. Wüest, M. Murnane, and H. Kapteyn, *Phys. Rev. A* **76**, 061403 (2007).
- [21] B. K. McFarland, J. P. Farrell, P. H. Bucksbaum, and M. Gühr, *Phys. Rev. A* **80**, 033412 (2009).
- [22] Y. Mairesse, N. Dudovich, D. Zeidler, M. Spanner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, *J. Phys. B* **43**, 065401 (2010).
- [23] Xibin Zhou, R. Lock, W. Li, N. Wagner, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 073902 (2008).
- [24] E. J. Takahashi, T. Kanai, K. L. Ishikawa, Y. Nabekawa, and K. Midorikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 053904 (2007).
- [25] R. Zerne, C. Altucci, M. Bellini, M. B. Gaarde, T. W. Hansch, A. L'Huillier, C. Lyngå, and C. G. Wahlström, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1006 (1997).
- [26] M. Bellini, C. Lyngå, A. Tozzi, M. B. Gaarde, T. W. Hänsch, A. L'Huillier, and C.-G. Wahlström, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 297 (1998).
- [27] S. Dobosz, H. Stabile, A. Tortora, P. Monot, F. Reau, M. Bougeard, H. Merdji, B. Carré, P. Martin, D. Joyeux, D. Phalippou, F. Delmotte, J. Gautier, and R. Mercier, *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 113102 (2009).
- [28] P. Salières, L. LeDéroff, T. Auguste, P. Monot, P. d'Oliveira, D. Campo, J.-F. Hergott, H. Merdji, and B. Carré, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5483 (1999).
- [29] R. M. Lock, X. Zhou, W. Li, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, *Chem. Phys.* **366**, 22 (2009).
- [30] H. J. Wörner, J. B. Bertrand, D. V. Kartashov, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, *Nature* (London) **466**, 604 (2010).
- [31] F. Delmotte, M.-F. Ravet, F. Bridou, F. Varnière, P. Zeitoun, S. Hubert, L. Vanbostal, and G. Soullie, *Appl. Opt.* **41**, 5905 (2002).
- [32] M. Kovačev, S. V. Fomichev, E. Priori, Y. Mairesse, H. Merdji, P. Monchicourt, P. Breger, J. Norin, A. Persson, A. L'Huillier, C. G. Wahlström, B. Carré, and P. Salières, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 223903 (2005).
- [33] N. Passilly, R. de Saint Denis, K. Aït-Ameur, F. Treussart, R. Hierle, and J.-F. Roch, *J. Opt. Soc. Am. A* **22**, 984 (2005).
- [34] N. L. Smith, W. H. Heathcote, G. Hechenblaikner, E. Nugent, and C. J. Foot, *J. Phys. B* **38**, 223 (2005).
- [35] T. Meyrath, F. Schreck, J. Hanssen, C. Chu, and M. Raizen, *Opt. Express* **13**, 2843 (2005).
- [36] B. Allard, T. Plisson, M. Holzmann, G. Salomon, A. Aspect, P. Bouyer, and T. Bourdel, *Phys. Rev. A* **85**, 033602 (2012).
- [37] K. D. Moll, R. J. Jones, and J. Ye, *Opt. Express* **14**, 8189 (2006).
- [38] P. Antoine, A. L'Huillier, M. Lewenstein, P. Salières, and B. Carré, *Phys. Rev. A* **53**, 1725 (1996).
- [39] T. Auguste, O. Gobert, and B. Carré, *Phys. Rev. A* **78**, 033411 (2008).
- [40] B. Henke, E. Gullikson, and J. Davis, *At. Data Nucl. Data Tables* **54**, 181 (1993).
- [41] M. Ammosov, N. Delone, and V. Krainov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **91**, 2008 (1986).
- [42] M. Lewenstein, P. Balcou, M. Y. Ivanov, A. L'Huillier, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. A* **49**, 2117 (1994).
- [43] G. Sansone, C. Vozzi, S. Stagira, and M. Nisoli, *Phys. Rev. A* **70**, 013411 (2004).
- [44] T. Auguste, F. Catoire, P. Agostini, L. F. DiMauro, C. C. Chirila, V. S. Yakovlev, and P. Salières, *New J. Phys.* **14**, 103014 (2012).
- [45] P. Salières, B. Carré, L. LeDéroff, F. Grasbon, G. G. Paulus, H. Walther, R. Kopold, W. Becker, D. B. Milošević, A. Sanpera, and M. Lewenstein, *Science* **292**, 902 (2001).
- [46] P. Curie, *J. Phys. Theor. Appl.* **3**, 393 (1894).
- [47] K. Varjú, Y. Mairesse, B. Carré, M. Gaarde, P. Johnsson, S. Kazamias, R. Lopez-Martens, J. Mauritsson, K. Schafer, P. Balcou, A. L'Huillier, and P. Salières, *J. Mod. Opt.* **52**, 379 (2005).
- [48] P. Balcou, P. Salières, A. L'Huillier, and M. Lewenstein, *Phys. Rev. A* **55**, 3204 (1997).
- [49] H. Vincenti and F. Quéré, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 113904 (2012).
- [50] D. Gauthier, Thesis, Université Paris Sud–Paris XI, 2012.
- [51] Z. Diveki, R. Guichard, J. Caillat, A. Camper, S. Haessler, T. Auguste, T. Ruchon, B. Carré, A. Maquet, R. Taïeb, and P. Salières, *Chem. Phys.* **414**, 121 (2013).
- [52] B. K. McFarland, J. P. Farrell, P. H. Bucksbaum, and M. Gühr, *Science* **322**, 1232 (2008).
- [53] H. J. Wörner, J. B. Bertrand, P. Hockett, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 233904 (2010).
- [54] A. Zaïr, M. Holler, A. Guandalini, F. Schapper, J. Biegert, L. Gallmann, U. Keller, A. S. Wyatt, A. Monmayrant, I. A. Walmsley, E. Cormier, T. Auguste, J. P. Caumes, and P. Salières, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 143902 (2008).